



RECEIVED

JAN 21 2003

TC 1700

PATENT

Case Docket No. MUTU12.001AUS

Date: January 13, 2003

Page 1

In re application of : Kim, et al.  
App. No. : 10/099,781  
Filed : March 14, 2002  
For : DOUBLE-SPIRO ORGANIC  
COMPOUNDS AND  
ORGANIC  
ELECTROLUMINESCENT  
DEVICES USING THE SAME  
Examiner : Unknown  
Art Unit : 1775

I hereby certify that this correspondence and all marked attachments are being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: United States Patent and Trademark Office, P.O. Box 2327, Arlington, VA 22202, on

January 13, 2003

(Date)

Mincheol Kim, Reg. No. 51,306

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
P.O. Box 2327  
Arlington, VA 22202

Sir:

Transmitted herewith in the above-identified application are:

- (X) Certified Copies of Korean Application Nos. 10-2001-0023039 and 10-2001-0023038
- (X) Return prepaid postcard.
- (X) Please charge any additional fees, including any fees for additional extension of time, or credit overpayment to Deposit Account No. 11-1410.
- (X) Please use Customer No. 20,995 for the correspondence address.

Mincheol Kim  
Registration No. 51,306  
Agent of Record  
Customer No. 20,995  
(619) 235-8550



RECEIVED

JAN 21 2003

TC 1700

대한민국 특허청  
KOREAN INTELLECTUAL  
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

출원번호 : 10-2001-0023038  
Application Number PATENT-2001-0023038

출원년월일 : 2001년 04월 27일  
Date of Application APR 27, 2001

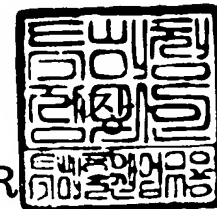
출원인 : 주식회사 엘지화학  
Applicant(s) LG CHEM. LTD.



2002 년 12 월 26 일

특 허 청

COMMISSIONER



출력 일자: 2002/12/28

**【서지사항】**

**【서류명】** 출원인정보변경 (경정)신고서  
**【수신처】** 특허청장  
**【제출일자】** 20011206

**【출원인】**

**【명칭】** 주식회사 엘지화학

**【출원인코드】** 120010134563

**【대리인】**

**【성명】** 김용인

**【대리인코드】** 919980000221

**【포괄위임등록번호】** 20010438441

**【변경(경정)사항】**

**【변경(경정)항목】** 한글 성명(명칭)

**【변경(경정)전】** 주식회사 엘지화학

**【변경(경정)후】** 주식회사 엘지화학

**【변경(경정)사항】**

**【변경(경정)항목】** 영문 성명(명칭)

**【변경(경정)전】** LG CHEMICAL CO.,LTD

**【변경(경정)후】** LG CHEM. LTD.

**【취지】**

특허법시행규칙 제9조·실용신안법시행규칙 제12조·  
의장법시행규칙 제28조 및 상표법시행규칙 제23조의  
규정에 의하여 위와 같이 신고합니다.

## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0001
【제출일자】	2001.04.27
【발명의 명칭】	이중 스피로형 유기물질
【발명의 영문명칭】	ORGANIC MATERIAL HAVING DOUBLE SPIRO STRUCTURE
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-2001-013456-3
【대리인】	
【성명】	김성기
【대리인코드】	9-1998-000093-9
【포괄위임등록번호】	2001-022342-8
【대리인】	
【성명】	송병옥
【대리인코드】	9-1998-000288-0
【포괄위임등록번호】	2001-022341-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김공겸
【성명의 영문표기】	KIM,Kong Kyeum
【주민등록번호】	691112-1456115
【우편번호】	305-761
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 107동 703호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	손세환
【성명의 영문표기】	SON,Se Hwan
【주민등록번호】	600801-1000314
【우편번호】	305-340
【주소】	대전광역시 유성구 도룡동 LG아파트 8동 405호
【국적】	KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】 윤석희  
【성명의 영문표기】 Y00N, Seok Hee  
【주민등록번호】 710114-2452627  
【우편번호】 305-751  
【주소】 대전광역시 유성구 송강동 송강그린아파트 302동 904호  
【국적】 KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】 배재순  
【성명의 영문표기】 BAE, Jae Soon  
【주민등록번호】 690912-2455833  
【우편번호】 302-740  
【주소】 대전광역시 서구 만년동 초원아파트 108동 110호  
【국적】 KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】 이윤구  
【성명의 영문표기】 LEE, Youn Gu  
【주민등록번호】 730921-1495519  
【우편번호】 121-836  
【주소】 서울특별시 마포구 서교동 247-184  
【국적】 KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】 임성갑  
【성명의 영문표기】 IM, Sung Gap  
【주민등록번호】 731223-1070311  
【우편번호】 302-740  
【주소】 대전광역시 서구 만년동 초원아파트 128동 405호  
【국적】 KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】 김지은  
【성명의 영문표기】 KIM, Ji Eun  
【주민등록번호】 760523-2837010

【우편번호】	305-340
【주소】	대전광역시 유성구 도룡동 LG화학 사원아파트 7동 403호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이재철
【성명의 영문표기】	LEE, Jae Chol
【주민등록번호】	640401-1470615
【우편번호】	305-340
【주소】	대전광역시 유성구 도룡동 381-42 LG화학 사원아파트 8동 107호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 김성기 (인) 대리인 송병옥 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	40 면 40,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	27 항 973,000 원
【합계】	1,042,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

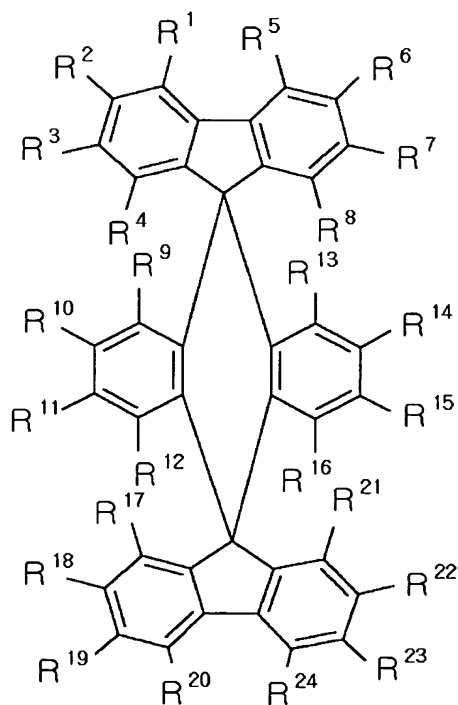
## 【요약서】

## 【요약】

본 발명은 이중 스피로(double spiro)형 유기 화합물에 관한 것으로, 특히 고융점을 가지고, 양자 효율이 높고, 캐리어(carrier)의 이동 속도(mobility)를 제어할 수 있으며, 유기 발광 소자와 같은 전기 소자를 구성하는 정공 이송물질, 발광 물질, 형광성 염료, 전자 이송 물질의 성능을 향상시킬 수 있는 구조를 가지는 이중 스피로 형 유기 화합물에 관한 것이다.

본 발명은 이를 위하여, 하기 화학식 1로 표시되는 이중 스피로 형 화합물을 제공한다:

## [화학식 1]



본 발명의 신규 유기 화합물은 이중 스피로(double spiro) 구조가 화학식 1에서 파생되는 유도체들에게 고융점을 나타내게 하며, 적절한 치환체를 도입하여 정공 이송 물질, 발광 물질, 전자 이송 물질 또는 발광층에 사용되는 형광성 도판트(dopant) 성질을 부여할 수 있으며, 이러한 물질들로 소자를 제작하였을 때 소자의 구동 수명 및 열적 안정성을 향상시킬 수 있다.

**【대표도】**

도 1

**【색인어】**

이중 스피로, 유기 발광 소자, 고융점, 승화, 정공 이송, 전자 이송, 양자 효율, 형광성 도판트



## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

이중 스피로형 유기물질{ORGANIC MATERIAL HAVING DOUBLE SPIRO STRUCTURE}

## 【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 예로 사용되는 유기발광소자의 단순화된 단면도이다.

도 2는 세분화된 유기 층 구조를 갖는 유기발광소자의 단순화된 단면도이다.

도면부호 1은 기판이며, 2는 양극이며, 3은 음극이며, 4는 정공 이송층이며, 5는 전자 이송층이며, 6은 정공 주입층이며, 7은 발광 층이다.

## 【발명의 상세한 설명】

## 【발명의 목적】

## 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<4> 본 발명은 이중 스피로(double spiro)형 유기 화합물에 관한 것으로, 특히 고융점을 가지고, 양자 효율이 높고, 캐리어(carrier)의 이동 속도(mobility)를 제어할 수 있으며, 유기 발광 소자와 같은 전기 소자를 구성하는 정공 이송물질, 발광 물질, 형광성 염료, 전자 이송 물질의 성능을 향상시킬 수 있는 구조를 가지는 이중 스피로 형 유기 화합물에 관한 것이다.

<5> 유기 발광 소자는 두 개의 전극(양극 및 음극) 사이에 유기물로 이루어진 박막을 형성하여 각각의 전극으로부터 주입되는 정공과 전자를 받아들이고 이송하며 주입된 정공과 전자들이 재결합하여 빛을 발생시키는 원리를 이용한 것이다. 이러한 유기 발광 소자는 사용되는 전극들과 유기 물질들의 적절한 선택에 의하여 소자의 수명과 효율을

향상시킬 수 있다. 또한 소자를 제조할 때, 섀도우 마스크 (shadow mask)를 사용하여 적색, 녹색, 및 청색의 픽셀(pixel)을 형성함으로써 충천연색(full color)의 디스플레이를 제작할 수 있다.

<6> 이러한 유기 발광 소자의 성능은 미국특허 제4,359,507호에 개시된 이층 구조의 유기물 박막 형성에 의하여 향상되었으며, 최근에는 정공을 양극으로부터 받아들이는 정공 주입층, 정공을 이송하는 정공 이송층, 정공과 전자가 결합하여 빛을 내는 발광층, 및 전자를 음극으로부터 받아들여 발광층으로 전달하는 전자 이송 층의 4 층 구조를 사용하여 효율적인 소자를 제조한다. 이때 각 층을 형성하는 유기 물질들은 그 역할에 따라서 전자, 또는 정공 또는 전자, 및 정공에 대한 안정성을 가져야 하며, 박막을 형성할 때 비결정성의 균일한 막을 형성하는 것이 일반적인 요구 조건이다. 또한 구동 중에 발생하는 열, 또는 외부의 높은 온도에 대하여 안정해야만 실용적으로 사용될 수 있다.

<7> 이러한 열적 안정성은 사용되는 물질의 유리 전이 온도(glass transition temperature)가 높을수록 우수하다. 반면에 유리 전이 온도를 높이기 위하여 분자량을 증가시키면 일반적으로 진공 증착이 어려워지는 문제점이 있다. 그러므로 유리 전이 온도를 높임과 동시에 진공 증착에 필요한 물질의 승화성을 유지하는 것이 중요하다.

<8> 이러한 목적을 달성하기 위하여 사용되는 일반적인 방법은 사용 물질에 방향족 또는 이형 고리 그룹(group)을 도입하는 것이다. 방향족이 아닌 포화 탄화수소 의 수를 늘리면 상대적으로 승화성이 낮아진다. 그러나 평평한 구조를 가지는 방

향족 그룹을 분자에 도입하면 분자들간의 파이 오비탈(pi-orbital) 중첩(overlap)이 심화되어 캐리어(carrier) 이송을 저해하는 트랩(trap), 발광의 효율을 저하시키는 ??칭 사이트(quenching site), 또는 여기 상태에서 분자 오비탈(molecular orbital) 간의 상호 작용에 의한 엑시머(eximer) 형성 등 소자의 성능을 저해하는 요소들이 발생하기 쉽다.

<9> 종래에 보편적으로 사용되는 물질들은 그 역할에 따라 다양한 화학적 구조를 지니고 있다. 정공을 주입시키는 정공 주입 물질로는 양극과 안정된 계면을 유지하면서 열적 안정성이 우수한 화합물을 사용하는데, 대표적인 예로는 미국의 코닥 (Kodak)사에서 연구되어 미국특허 제4,356,429호에 개시된 포피린계 구리 착화합물 (copper phthalocyanine; 이하 CuPc라 함)이 있다.

<10> 정공을 이송하는 역할을 하는 정공 이송물질은 질소 원자를 중심으로 방향족 고리가 다양하게 치환되어 있는 아릴 아민계가 가장 대표적인 물질이다. 높은 정공 이송 속도와 정공에 대한 전기적 안정성이 뛰어나므로 가장 널리 사용되고 있다. 이러한 아릴 아민계 물질의 열적 안정성을 높이기 위하여 여러 개의 아릴 아민을 한 분자에 도입하거나 페닐(phenyl) 치환체 대신에 나프틸(naphtyl) 치환체를 도입하기도 한다(미국특허 제5,554,450호). 대표적인 예로는 나프틸기가 포함된 4,4'-비스-[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]비페닐(4,4'-bis[N-(1-naphtyl)-N-phenyl-amino]biphenyl; 이하 NPB라 함)이 있다. 최근에는 이러한 아릴 아민계 물질을 스피로(spiro)형태의 구조에 대입하여 유리 전이 온도를 높인 정공 이송 물질이 알려졌다(미국특허 제5,840,217호).

- <11> 정공과 전자가 결합하여 발광을 하는 발광 층을 구성하는 물질은 8-히드록시퀴놀린 알루미늄 염(8-hydroxyquinoline aluminum salt; 이하 Alq3라 함)이 녹색을 발광하는 물질로 가장 안정하며 용점이 높아 가장 보편적으로 쓰이고 있다.
- <12> 최근에 천연색 디스플레이 소자의 제작이 디스플레이 산업계의 관심사로 떠오르면서 청색 발광 물질의 개발이 활발하게 이루어지고 있다. 유기 금속계의 녹색 발광체인 Alq3에 비하여 청색 발광체들은 보편적으로 용점이 낮으며 수명 또한 짧은 문제점이 있다. 대표적으로 사용되는 청색 발광 물질은 미국특허 제5,516,577호, 제5,366,811호에 개시된 방향족 탄화수소 물질이 있다. 이러한 특정한 구조의 방향족 탄화수소 물질은 오래 전부터 형광성을 나타내는 것으로 알려져 있으며, 형광 증백제 등의 용도로 산업에 널리 사용되고 있다.
- <13> 이러한 방향족 탄화수소를 함유하는 청색 발광 물질이 유기 발광 소자에 적절히 적용되기 위해서는 높은 유리 전이 온도와 승화성을 동시에 겸비하여야만 박막 증착이 가능하다. 최근에는 열적 안정성이 개선된 스피로(spiro) 형태를 가지는 청색 발광체가 개발되었다(미국특허 제5,840,217호). 상기의 두 개의 5각형을 중심으로 하는 스피로 형태의 물질은 공간 상에서 90도의 각도로 직교하는 두 개의 바이페닐기(biphenyl)에 다양한 치환체를 도입하여 청색의 발광체를 형성한다.
- <14> 청색 발광체의 또 다른 예는 미국의 코닥(Kodak)사에서 발표한 알루미늄을 함유하고 있는 유기 금속 화합물, 이미다졸(imidazole)기를 사용한 이형 고리 유기 화합물, 퓨즈드(fused)된 방향족기를 함유하는 유기 화합물 등도 알려져 있다(미국특허 제 5,150,006호, 및 제5,645,948호).

<15> 유기 발광 소자의 효율을 높이기 위해서는 발광층에 소량의 형광성 염료를 도핑(doping)하여 발광층에 전달된 정공과 전자가 상기 형광성 염료에서 재결합하거나 발광층을 이루는 물질에서 재결합된 엑시톤(exciton)이 형광성 염료로 에너지가 전달(energy transfer)되어 빛을 발광하는 역할을 하게 하기도 한다(미국특허 제4,769,292호). 이때 형광성 염료의 에너지 대역간극(band gap)은 형광성 염료를 호스트(host)하는 물질의 에너지 대역간극(band-gap)보다 유사하거나 작아야 한다. 적절한 호스트 물질과 형광성 염료의 선택, 및 적절한 형광성 염료의 농도에 따라 형광성 염료의 대역 간극(band-gap)에 해당하는 발광을 얻을 수 있다.

<16> 여기에서 대부분의 형광성 염료는 농도가 너무 진해질 경우 염료끼리의 분자 궤도의 중첩에 의한 엑시머(excimer)를 형성하여 발광 효율이 급격히 낮아지거나 발광 파장이 이동하기도 한다. 이러한 현상은 일반적인 형광성 염료의 분자 구조가 파이 오비탈(pi-orbital)의 골격으로 이루어진 평면 구조를 갖고 있기 때문이다. 그 예로는 청색 형광성 염료인 페릴렌(perylene), 안트라센(anthracene), 녹색 형광성 염료인 퀴나크리돈(quinacridone), 쿼마린(coumarine), 및 그 유도체들, 노란색 발광을 위한 형광성 염료인 루브렌(rubrene), 적색 형광성 염료인 Nile Red, DCM, 및 그 유도체들이 있다.

<17> 전자를 음극으로부터 주입 받아 발광층으로 전달하는 전자 이송 물질은 전극을 이루는 물질과 안정된 계면을 이루어야 하며 빠른 속도로 전자를 이송하여야 한다. 유기 발광 소자를 구성하는 다른 물질들과 마찬가지로 전자 이송 물질은 소자 구동 중 또는 보관 중에 발생하는 열에 안정해야 하므로 높은 유리화 전이 온도를 가져야 한다. 또한 전자를 잘 이송함과 동시에 전자에 대하여 안정한 전기적 안정성이 필수적이다. 이러한

이유로 녹색 형광 물질로 쓰이는 Alq3가 대표적인 전자 이송물질로도 사용되고 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <18> 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 고려하여, 고유점을 가지며, 양자 효율이 높고, 캐리어(carrier)의 이동 속도(mobility)를 제어할 수 있는 신규의 유기 물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <19> 본 발명의 다른 목적은 유기 발광 소자와 같은 전기소자를 구성하는 정공 이송 물질, 발광 물질, 형광성 염료, 전자 이송 물질 등의 유기물에 공통적으로 사용될 수 있거나, 각각의 유기물 성능을 향상시킬 수 있는 유기 물질을 제공하는 것이다.
- <20> 본 발명의 또 다른 목적은 열적 안정성이 높고, 필요에 따라 작용기의 도입이 용이하며, 분자간의 중첩을 최소화할 수 있는 화학적 구조를 가지는 유기 물질을 제공하는 것이다.
- <21> 본 발명의 또 다른 목적은 용점이 높으면서도 증착 공정에 필요한 승화성을 유지할 수 있는 유기 물질을 제공하는 것이다.
- <22> 본 발명의 또 다른 목적은 발광 물질이나 형광성 염료에 필요한 양자 효율을 높게 유지하는 유기 물질을 제공하는 것이다.
- <23> 본 발명의 또 다른 목적은 유기 발광 소자에 포함되어 소자의 수명을 향상시킬 수 있으며, 총 천연색 디스플레이의 색상, 특히 청색의 색상을 크게 개선시킬 수 있는 유기 물질을 제공하는 것이다.

<24> 본 발명의 또 다른 목적은 다양한 유도체의 합성이 가능하여 발광 파장의 변화 또는 원하는 전기적 성질을 제어하는데 유용하게 사용될 수 있는 유기 물질을 제공하는 것이다.

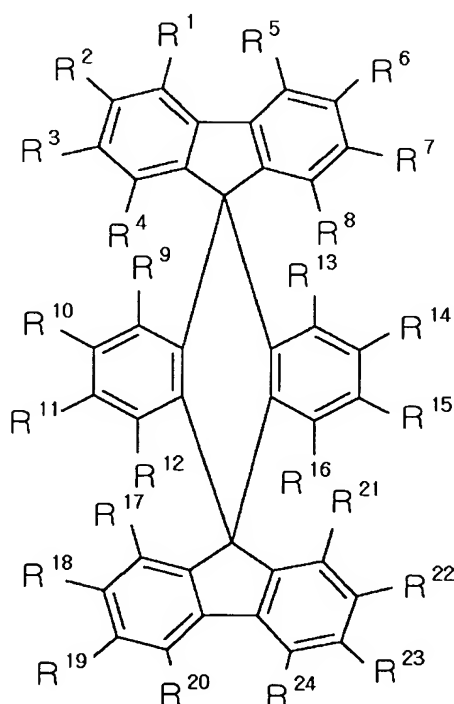
<25> 본 발명의 또 다른 목적은 높은 양자 효율을 요구하는 소자, 전자나 정공의 이송을 필요로 하는 소자, 유기물로 이루어진 태양 전지 또는 복사기나 레이저 프린터에 사용되는 OPC(optical photo conductor) 드럼, 또는 유기물 트랜지스터(organic transistor) 등에 사용될 수 있는 유기 물질을 제공하는 것이다.

#### 【발명의 구성 및 작용】

<26> 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여, 하기 화학식 1로 표시되는 이중 스피로형 화합물을 제공한다:

<27> [화학식 1]

<28>



- <29> 상기 화학식 1의 식에서,
- <30>  $R^1$ - $R^{24}$  는 각각 독립적으로 또는 수소 원자나 할로젠이 아니면 모두 같을 수 있으며,
- <31>  $R^1$ - $R^{24}$  중 적어도 어느 하나는
- <32> 하기에 정의되는 X 치환기로 하나 이상 치환되거나 치환되지 않은
- <33> 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소; 알콕시기; 아릴아민기(arylamine); 방향족 탄화수소; 니트릴기(nitrile, -CN); 아세틸렌기(acetylene);
- <34> 티아졸(thiazole), 옥사졸(oxazole), 이미다졸(imidazole), 및 티오펜 (thiophene)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 이형고리 화합물; 또는
- <35> 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 잔기(moiety)인 치환기이고,
- <36> 나머지는 수소; 또는 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 및 요오드(I)로 이루어진 군으로부터 선택되는 할로젠기이며,
- <37> 또한  $R^{10}$ 과  $R^{11}$ , 및  $R^{14}$ 와  $R^{15}$ 는 각각 독립적으로 또는 동시에 서로 결합하여 방향족 고리 또는 이형 고리를 형성할 수 있으며,
- <38> 상기 X 치환기는
- <39> 수소; 불소, 염소, 브롬, 또는 요오드의 할로젠기;
- <40> 정의되는 X 치환기로 하나 이상 치환되거나 치환되지 않은
- <41> 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소; 알콕시기; 아릴아민기; 방향족 탄화수소; 니트릴기(-CN); 아세틸렌기; 티아졸, 옥사졸, 이미다졸, 또는 티오펜의 이형고리 화합물; 또는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 잔기(moiety)이다.



- <42> 이하에서 본 발명을 상세하게 설명한다.
- <43> 먼저 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 이중 스피로 형태의 화합물이 일례로 적용되는 유기 발광 소자에 대하여 설명한다.
- <44> 본 발명에 적용된 유기 발광 소자의 간단한 도면은 도 1에 나타내었다.
- <45> 도 1에서 층(1)은 양극(2)을 지탱하는 기판이며, 유리, 플라스틱, 비 전도성 금속, 세라믹 등이 사용될 수 있다. 전도성 금속을 층(1)로 사용하기 위해서는 층(1)과 전도성을 갖는 양극 층(2) 사이에 전기적 절연체가 사용되어야 한다.
- <46> 양극 층(2)은 반대 전극인 음극 층(3)으로부터 유기물에 의하여 전기적 연결이 단락되어 있으며, 사용되는 양극 물질은 인듐 주석 산화물(indium tin oxide), 인듐 아연 산화물(indium zinc oxide), 주석 산화물(tin oxide), 불화 주석 산화물(fluorinated tin oxide) 등의 투명전극이 사용될 수 있다. 유기 소자 내에서 생성된 빛이 층(1)을 통과하여 나갈 필요가 없을 경우는 금속 전극을 사용할 수도 있지만 상기에 예시된 투명 전극과의 공통점은 일 함수(work function)가 높은 물질 중에서 선택하는 것이 바람직하다. 일 함수가 높은 양극을 사용할 경우 순방향 전계를 가하여 소자를 구동할 때 양극으로부터 정공 이송 물질로 이루어진 층(4)로의 정공 주입이 원활해질 수 있다.
- <47> 양극 층(2)과 계면을 이루는 층(4)는 정공 이송 층으로 양극으로부터 정공을 받아 음극의 방향으로 정공을 이송하는 역할을 한다. 정공 이송층(4)과 음극층 (3) 사이에는 음극으로부터 전자를 받아 양극 방향으로 전자를 이송하는 전자 이송 층(5)이 위치한다. 사용되는 정공 이송층 및 전자 이송층의 종류에 따라 전자와 정공의 재결합 위치는 층(4)와 층(5) 중에서 선택되어질 수 있다.

- <48> 음극층(3)을 구성하는 물질은 일 함수가 낮은 물질 중에서 선택하며, 그 예로는 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 은(Ag), 칼슘(Ca), 리튬 (Li) 등이 있으며, 마그네슘과 은 (Mg:Ag) 또는 리튬과 알루미늄(Li:Al) 등의 혼합물 또는 박막(1~20 Å)의 리튬 플루오라이드와 알루미늄(LiF/Al) 또는 리튬 산화물과 알루미늄 (Li<sub>2</sub>O/Al)으로 이루어진 2층 전극이 될 수도 있다. 일 함수가 낮은 음극은 순 방향 전계를 가하여 소자를 구동할 때 음극으로부터 전자 이송 층(5)으로의 전자 주입을 용이하게 한다.
- <49> 도 2에 간단히 도시된 유기 발광 소자는 도 1의 유기 발광 소자와 유사하나, 2 개의 전극 층(2), 층(3) 사이의 유기물 층을 세분화한 것이다. 도 2에서 층(1), 층(2), 층(3)은 도 1과 같이 각각 기판, 양극, 음극 층을 나타내며, 층(6), 층(4), 층(7), 층(5)는 각각 정공 주입층, 정공 이송층, 발광층, 전자 이송층을 나타낸다.
- <50> 유기 발광 소자의 휘도, 구동전압, 수명 등을 향상시키기 위해서 도 2에 나타낸 바와 같이 정공 주입층 및 발광층을 동시에 또는 각각을 부수적으로 추가할 수 있다. 도 2에서 양극 층(2)과 계면을 이루는 정공 주입층(6)은 무기 산화물이나 금속 또는 전도성 고분자로 이루어진 양극 물질과 안정한 계면을 이루고 양극으로부터의 정공 주입을 원활하게 하여 정공 이송층으로 전달하는 역할을 한다. 도 2에서 정공 이송층(4)와 전자 이송층(5) 사이에 위치한 발광층(7)은 양극과 음극으로부터 각각 주입된 정공과 전자가 재결합하여 발광을 하는 층으로 양자 효율이 높은 물질로 이루어져 있다.
- <51> 이와 같이 예시된 도 1 및 도 2의 구조 이외에도 소자의 성능을 향상시키기 위하여 두 전극 사이의 유기물 층을 더욱 세분화하여 사용할 수 있다.

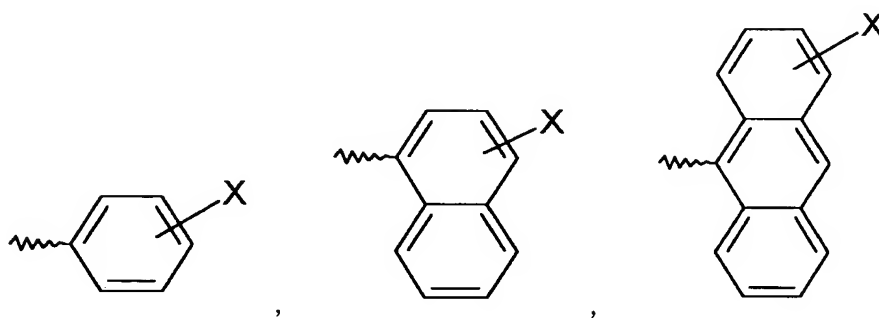
<52> 본 발명은 도 1과 도 2에서 간략히 나타낸 대표적 유기 발광 소자의 두 개의 전극 사이에 위치하는 유기 물질에 있어서, 이들을 각각 또는 동시에 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다.

<53> 이하에서는 상기 화학식 1의 이중 스피로 형태의 화합물에 대하여 설명한다.

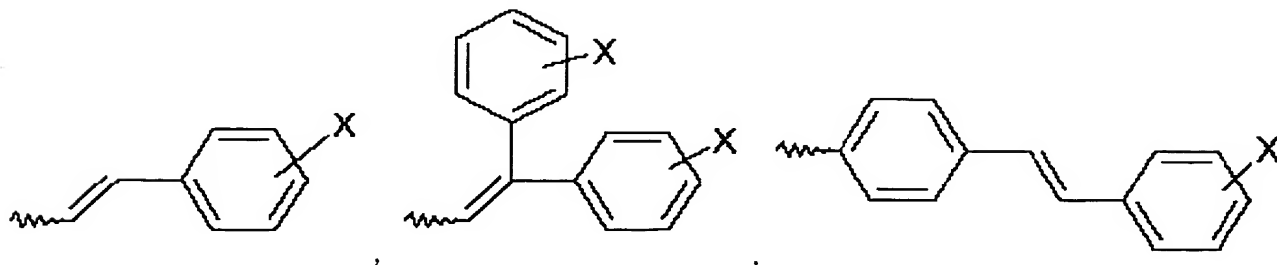
<54> 상기 화학식 1로 나타내는 화합물에 있어서,  $R^1$ ~ $R^{24}$ 가 모두 수소 원자로 치환된 화합물은 아로마틱 카비놀(aromatic carbinol)의 탈수반응 연구를 위하여 합성되어 공지된 화합물이다(J. Am. Chem. Soc., 52, 2881, 1930). 본 발명에서 제공하는 화합물은, 상기 공지된 화합물에서 이중 스피로(double spiro) 형태의 골격만을 이용하여 다양한 치환체를 도입하여 유기 발광 소자와 같은 전기 소자에서 요구되는 열적 안정성, 발광 효율, 소자 수명 등을 향상시킬 수 있도록 한 것이다.

<55> 상기  $R^1$ ~ $R^{24}$ 의 치환체가 될 수 있는 방향족 탄화수소의 대표적인 예는 다음과 같다.

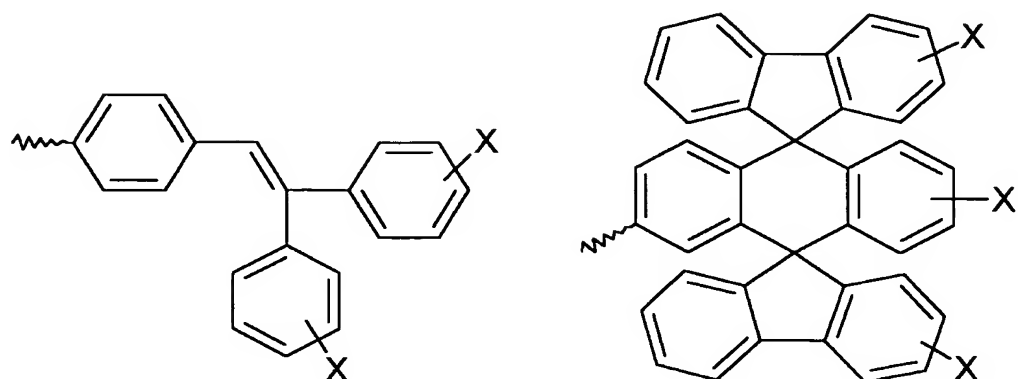
<56>



<57>



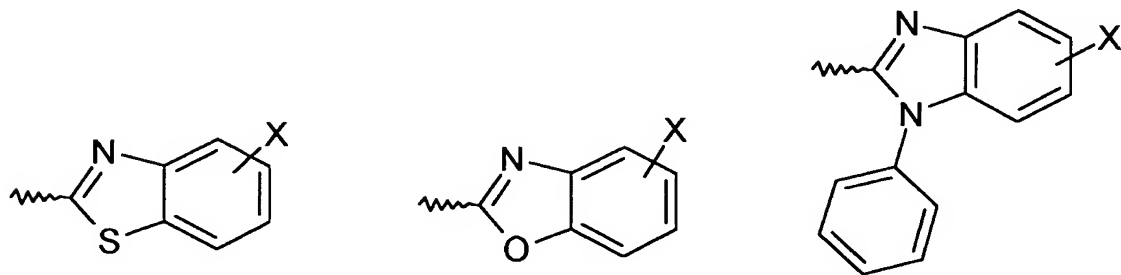
&lt;58&gt;



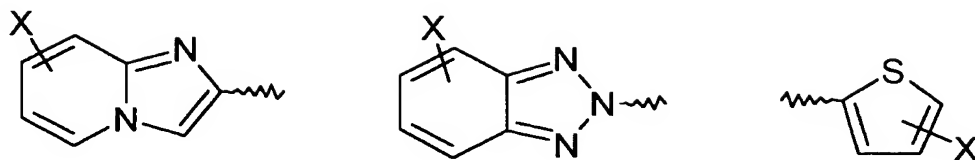
<59>      상기 예시된 방향족 탄화수소계의 치환체는 다시 하나 또는 둘 이상의 상기 X로 표시되는 부수 치환체를 가질 수 있는데, 그 예로는 수소 원자; 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화 수소; 불소, 염소, 브롬, 요오드 등의 할로젠기; 알콕시기; 아릴아민기 (arylamine); 방향족 탄화수소; 티아졸(thiazole), 옥사졸(oxazole), 이미다졸(imidazole) 등의 이형고리 화합물; 니트릴기(nitrile, -CN); 아세틸렌기 (acetylene); 또는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 잔기를 포함하는 군으로부터 선택되는 치환체가 될 수 있으며, 또한 이들은 원치환체의 이형고리와 접합(fused)되어 접합고리(fused ring)를 형성할 수 있다.

<60>      또한 상기 R<sup>1</sup>~R<sup>24</sup>의 치환체가 될 수 있는 이형고리 화합물과 아릴 아민기의 대표적인 예는 다음과 같다.

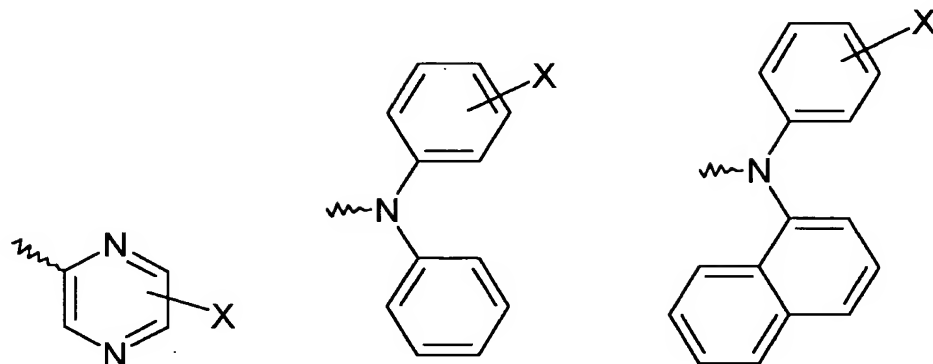
&lt;61&gt;



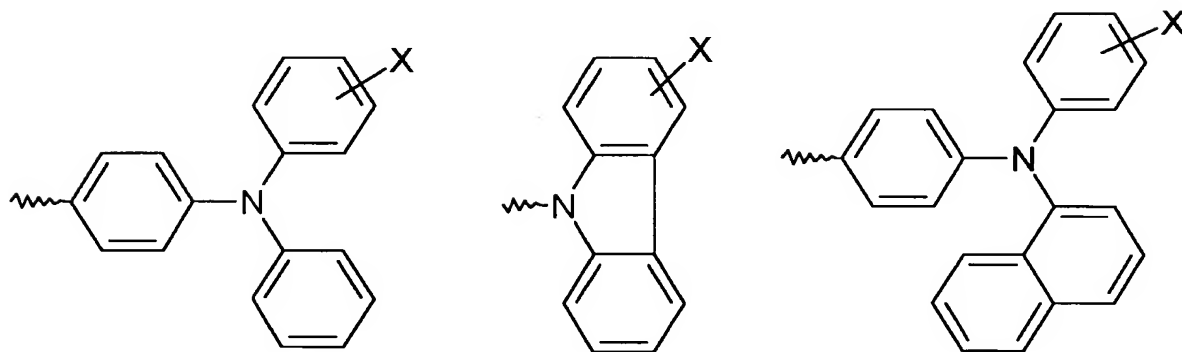
&lt;62&gt;



&lt;63&gt;



&lt;64&gt;

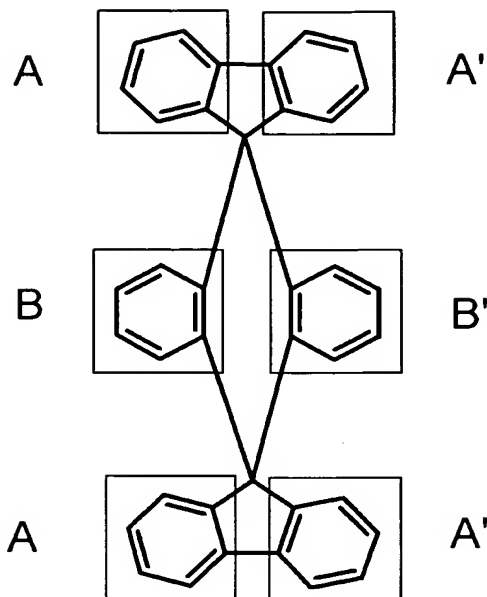


<65> 상기 예시된 이형고리 치환체는 다시 하나 또는 둘 이상의 상기 X로 표시되는 부수 치환체를 가질 수 있는데, 그 예는 상기 방향족 탄화수소 치환체의 부수 치환체 X와 동일하다.

<66> 본 발명에서 제공하는 유기 발광 소자에 적용될 수 있는 유기 화합물의 구조적 특성은 하기 화학식 1a로부터 설명되어질 수 있다.

<67> [화학식 1a]

&lt;68&gt;



<69> 본 발명의 실시예에서 예시되듯이 상기 화학식 1로 나타내는 유기 물질의 치환체  $R^1$ ~ $R^{24}$ 가 모두 수소 원자(Hydrogen atom)로 치환되어 있을 경우, 또 다른 표현으로, 상기 화학식 1a의 식에서 A, A', B, B'을 구성하는 페닐(phenyl)기가 모두 수소 원자로 치환되어 있을 경우, 이를 사용한 유기 발광 소자는 높은 구동 전압을 필요로 한다. 구동 전압을 낮추고 발광 효율을 높이거나 정공 이송 능력 또는 전자 이송 능력을 부여하기 위하여는 A, A', B, B'으로 표시되는 페닐(phenyl)기의 탄소 원자에 동시에 또는 각각 독립적으로 치환하는 것이 필요하다.

<70> 공간상에서 A, A'을 구성하는 페닐기들의 평면과, B, B'을 구성하는 페닐기의 평면은 서로 직교하고 있으며, 부피상으로 A, A'의 페닐기가 B, B'의 페닐기가 구성하는 부피보다 약 두 배의 공간을 차지하게 된다. 이러한 특징을 이용하여 분자간의 분자궤도 중첩에 의한 엑시머(excimer) 형성을 최소화할 수 있다.

<71> 하나의 예를 들면, 적절한 A, A'를 구성하는 치환체의 선택과 발광의 역할을 하는 치환체를 B, B'에 동시에 또는 각각 독립적으로 도입하여 공간상에서 B, B'에 위치한 발광기의 분자간의 궤도 중첩을 최소화할 수 있다. 효과적인 발광기의 분자 궤도 중첩을 막기 위해서는 A, A'에 알킬기( $C_1 \sim C_{20}$ )를 도입하거나, 기타 공간 상에서 분자간의 중첩을 최소화할 수 있는 작용기를 도입할 수 있다. 분자간의 중첩에도 엑시머를 형성하지 않거나 엑시머 형성의 효과가 미미하거나 긍정적인 경우에는 페닐기 A, A'에도 발광성을 가지는 치환체를 도입할 수 있다.

<72> 상기 화학식 1로 나타내는 분자에 정공 이송 능력을 부여하기 위하여, 페닐기 A, A', B, B'을 동시에 또는 각각 독립적으로 정공 이송 능력을 지닌 치환기, 대표적인 예로 아릴 아민(aryl amine)기를 도입하여 주어진 분자에 정공 이송 능력을 향상시킬 수 있다.

<73> 유기 발광소자에서 발광효율을 높이기 위한 다른 방법으로는 소자 내부에서의 정공과 전자 농도의 평형을 최적화하는 방법이 있다. 과잉 농도의 캐리어는 발광에 기여하지 못하므로 양자 발광 효율의 저하와 소자의 수명을 단축시킬 수 있다. 이러한 캐리어(carrier) 농도의 최적화는 전극의 적절한 선택과 두 반대 전극 사이에 존재하는 유기 물질들의 산화, 환원 준위, 및 캐리어의 이동 속도(carrier mobility)에 의하여 이루어질 수 있다. 또한 캐리어들의 재결합 위치도 유기 발광 소자의 수명을 결정짓는 요소가 될 수 있다.

<74> 그러므로 사용되는 유기 물질들의 적절한 구조 변환, 특히 캐리어의 이동 속도나 산화, 환원 준위를 변화시킬 수 있는 여지는 효율적이고 안정한 소자 제작에 필수적이다

. 이러한 목적은 본 발명에 사용되는 화학식 1로 나타내는 물질에 의하여 달성될 수 있다.

<75>      상기 화학식 1a의 구조에서 페닐기 A, A', B, B'에 전자나 정공의 이동도 (mobility)를 높이거나 낮출 수 있는 치환기를 도입하여 원하는 성질을 얻을 수 있으며 이러한 캐리어(carrier)의 이동도를 조절하는 작용기와 발광을 하는 작용기를 동시에 한 분자 내에 도입할 수 있다.

<76>      소자의 발광 효율과 수명을 증가시키기 위한 또 다른 방법으로는 발광 층에 소량의 형광성 염료를 도핑(doping)하는 방법이 있다. 도핑(doping)에 사용되는 형광성 염료는 발광 층을 구성하는 물질보다 에너지 대역 간극(band gap)이 유사하거나 작은 물질을 사용한다. 발광층에서 재결합된 전자와 정공은 상대적으로 에너지 대역 간극이 작은 형광성 염료로 이동하여 발광을 하는데, 주로 사용되는 형광성 염료는 농도가 높을 경우 엑시머(eximer)를 형성하여 오히려 양자 효율을 감소시킨다.

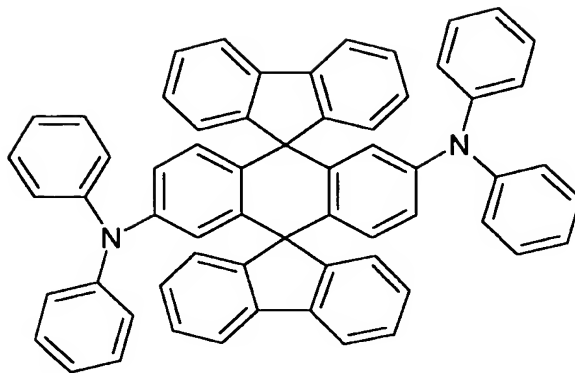
<77>      본 발명에 사용되는 화학식 1로 나타내는 물질은 이러한 문제점을 해결할 수 있는 방법을 제시한다. 페닐기 B, B'에 각각 독립적으로 혹은 동시에 에너지 대역간극이 상대적으로 작은 발광성 작용기를 도입하고, 페닐기 A, A'에 상대적으로 에너지 대역간극이 큰 작용기를 도입하여 분자 내에서 재결합 위치를 B, B'의 페닐기를 포함하는 위치로 한정시킬 수 있다.

<78>      상기 언급된 개념들을 이용한 대표적인 분자 구조의 예 중에서 페닐기 B, B'에 정공 이송 능력이나 발광 능력을 가진 치환기를 도입한 예는 다음과 같은 화학식 2 내지 14의 화합물들이다.



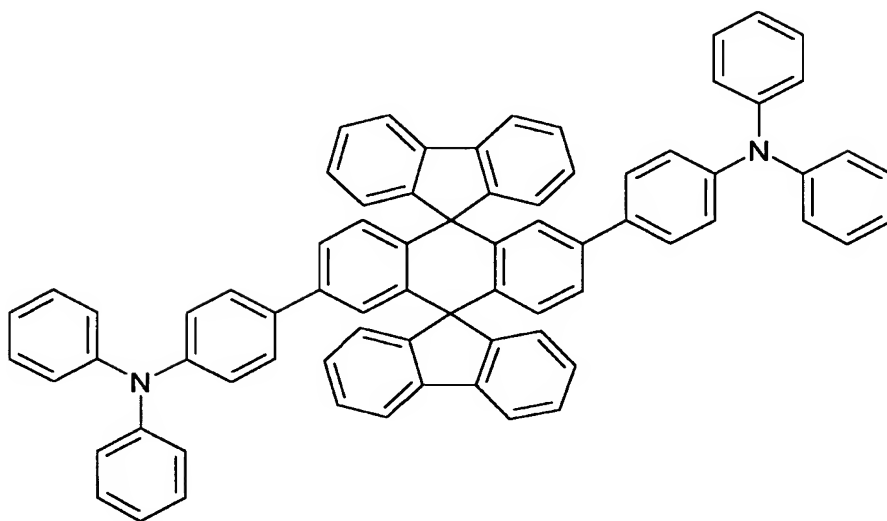
<79> [화학식 2]

<80>



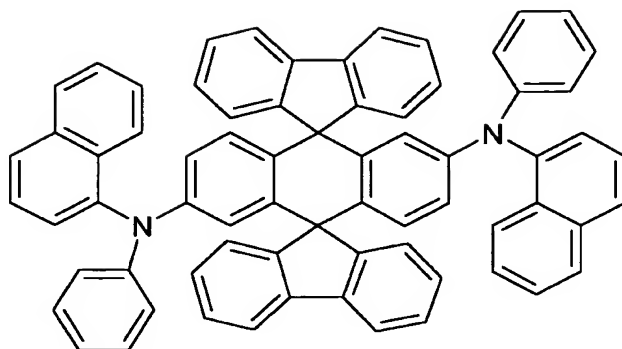
<81> [화학식 3]

<82>



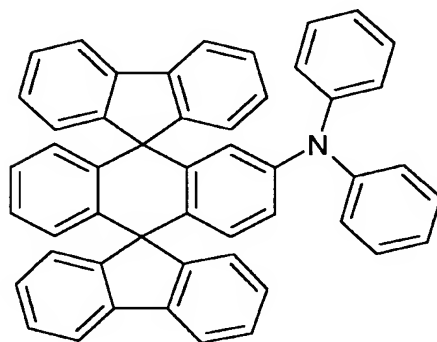
<83> [화학식 4]

<84>



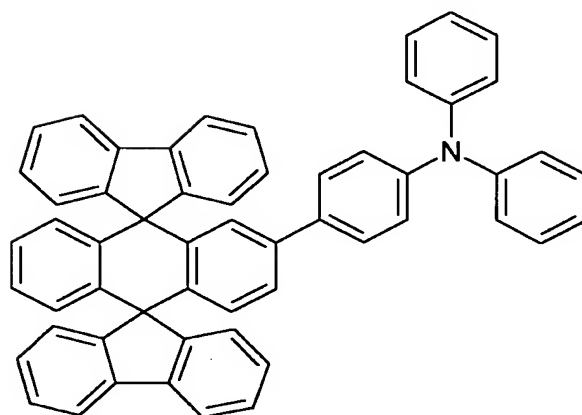
<85> [화학식 5]

<86>



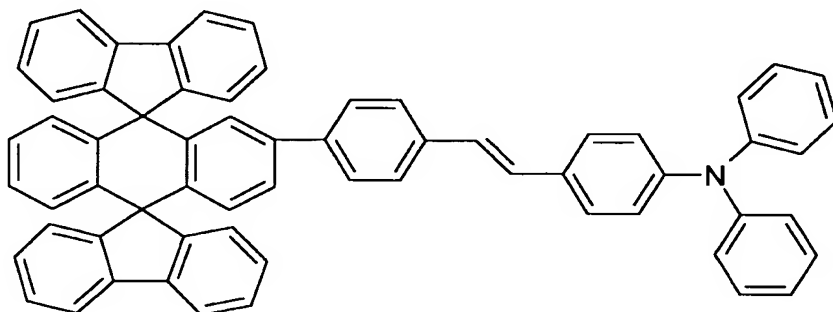
<87> [화학식 6]

<88>



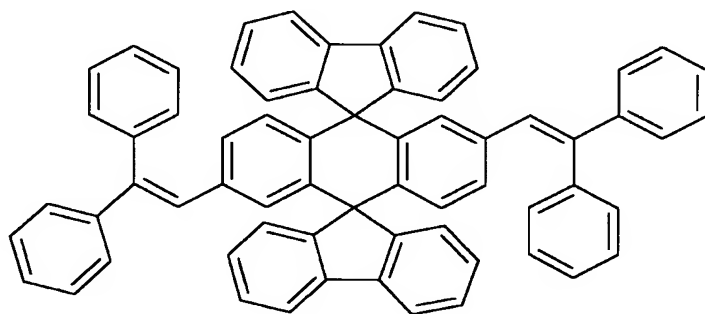
<89> [화학식 7]

&lt;90&gt;



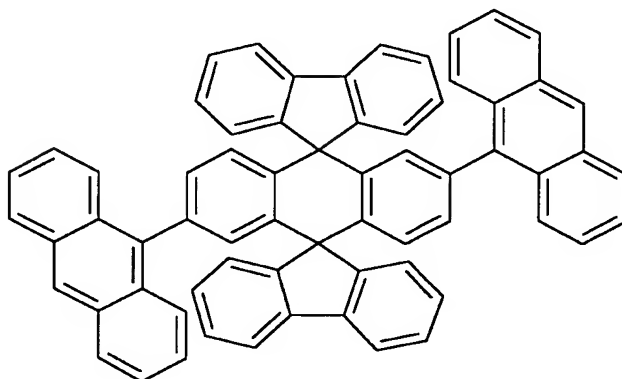
&lt;91&gt; [화학식 8]

&lt;92&gt;



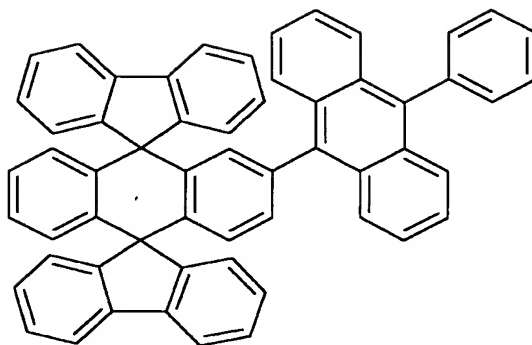
&lt;93&gt; [화학식 9]

&lt;94&gt;



&lt;95&gt; [화학식 10]

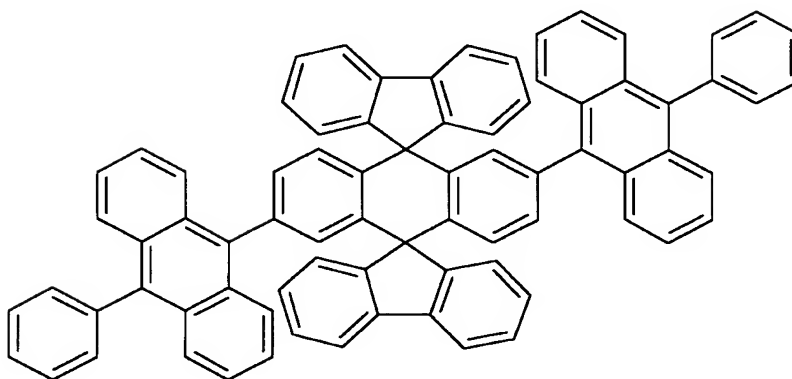
<96>



<97>

[화학식 11]

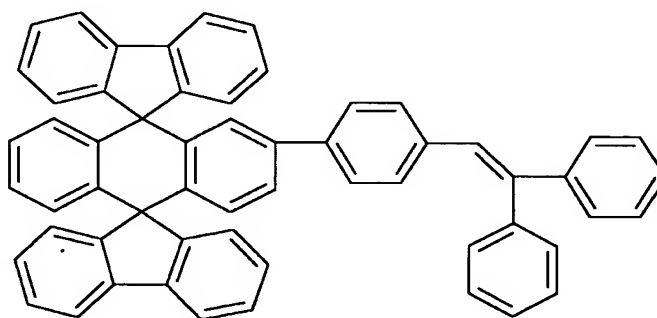
<98>



<99>

[화학식 12]

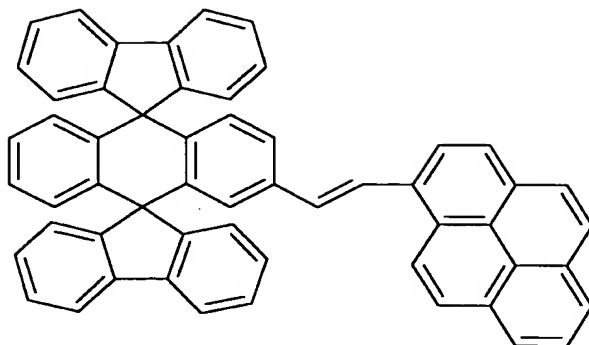
<100>



<101>

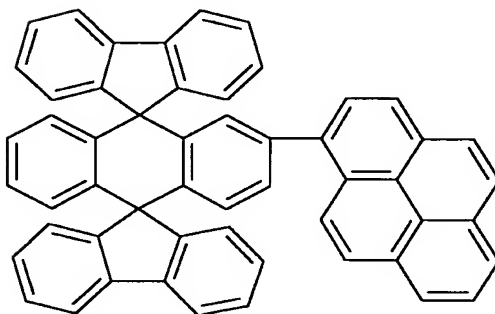
[화학식 13]

&lt;102&gt;



&lt;103&gt; [화학식 14]

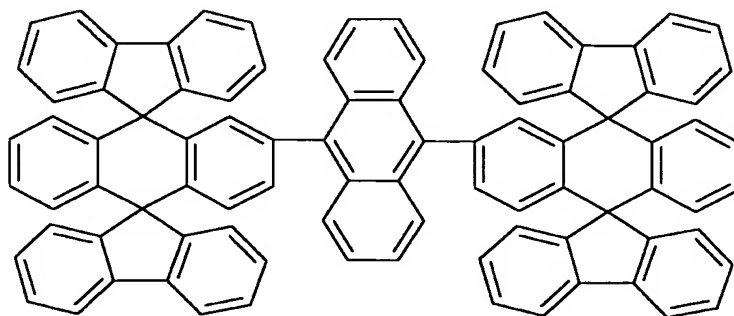
&lt;104&gt;



<105> 또한 상기 화학식 1의 화합물은 2 개 이상의 2 중 스피로 구조를 한 분자 내에 도입할 수도 있으며, 그 대표적인 예는 다음과 같은 화학식 15, 화학식 16의 화합물들이다.

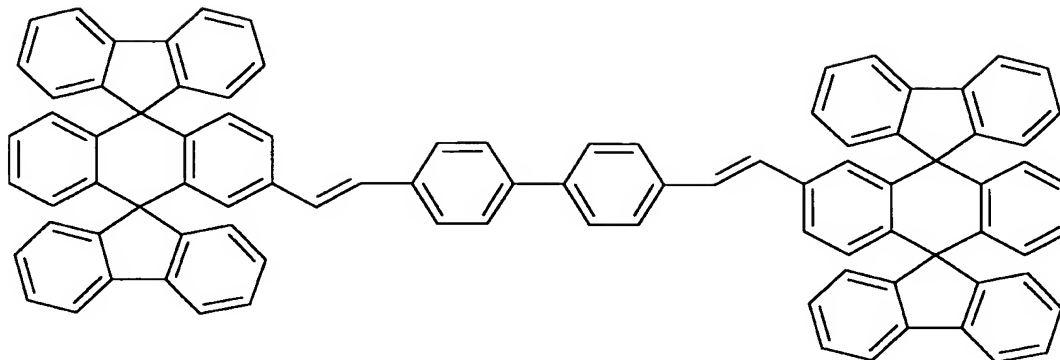
&lt;106&gt; [화학식 15]

&lt;107&gt;



<108> [화학식 16]

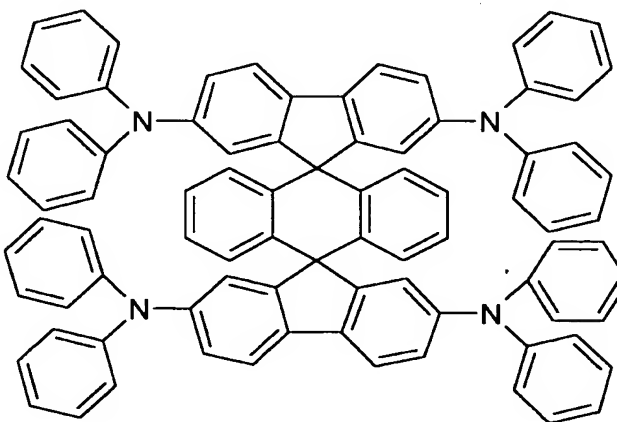
<109>



<110> 상기 화학식 1의 화합물은 화학식 1a의 구조로 설명하면, 페닐기 A, A'에 치환기를 도입하여 정공 또는 전자 이송 능력을 향상시키거나 알킬기를 도입하여 공간상에서 분자 간의 파이 궤도(pi-orbital)의 중첩을 최소화할 수 있으며, 발광기를 도입하여 발광층을 형성하는 물질로 사용할 수 있다. 그 대표적인 예는 하기 화학식 17 내지 22의 화합물이다.

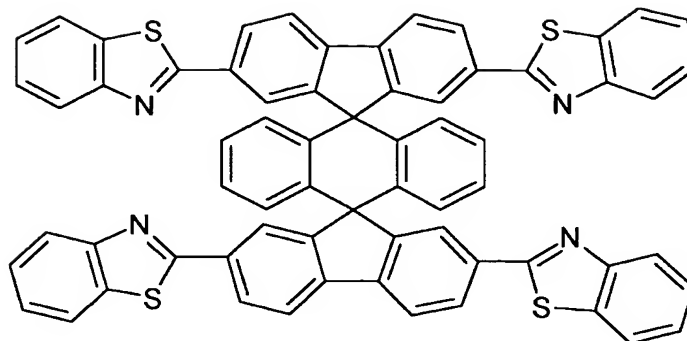
<111> [화학식 17]

<112>



<113> [화학식 18]

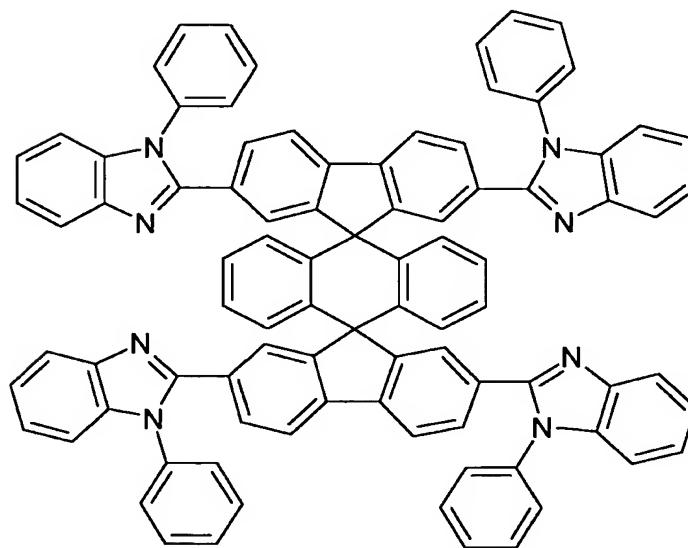
&lt;114&gt;



&lt;115&gt;

[화학식 19]

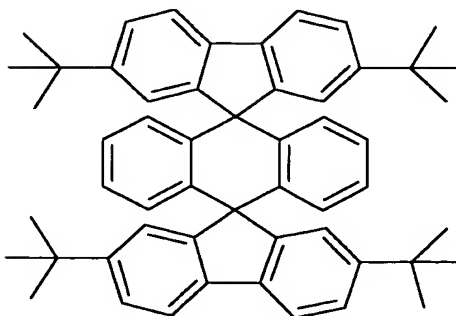
&lt;116&gt;



&lt;117&gt;

[화학식 20]

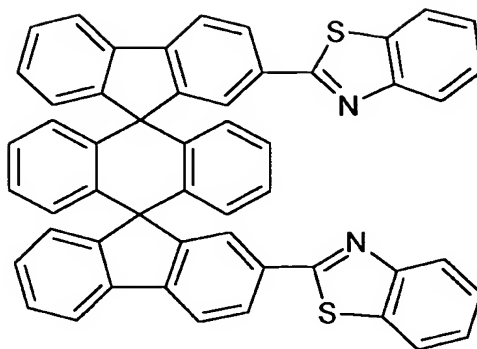
&lt;118&gt;



&lt;119&gt;

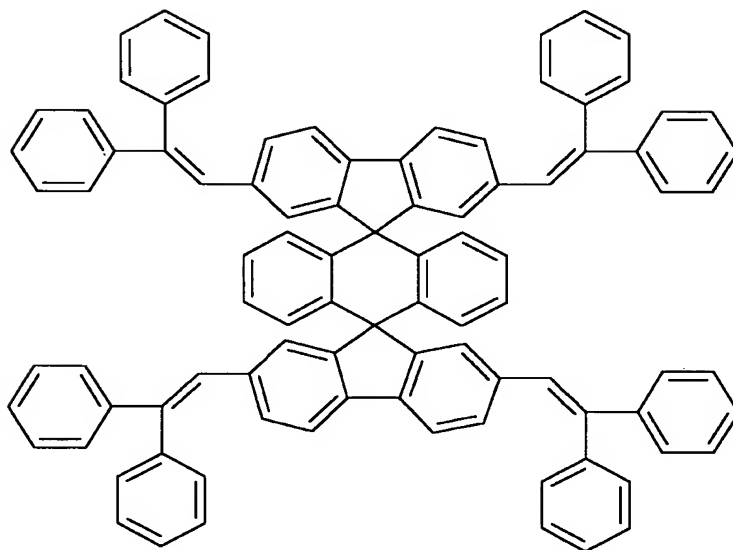
[화학식 21]

&lt;120&gt;



&lt;121&gt; [화학식 22]

&lt;122&gt;

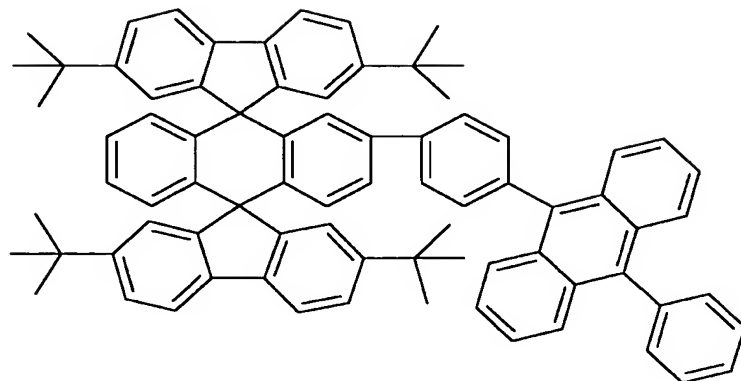


<123> 또한 상기 화학식 1a의 구조에서, A, A'의 치환체의 대표적 예와 B, B'의 치환체의 예를 혼합하여 동시에 A, A'과 B, B'을 치환할 수 있다. 이와 같은 화합물 중 대표적인 예는 하기 화학식 23의 화합물이다.

&lt;124&gt; [화학식 23]



&lt;125&gt;



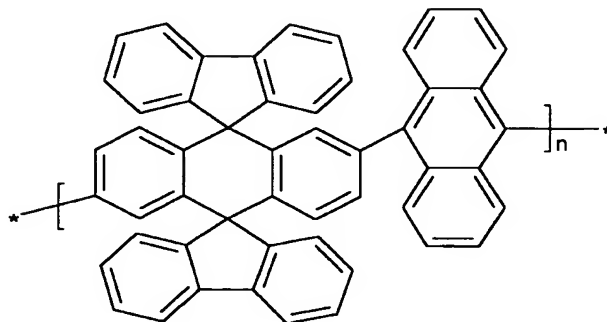
<126> 또한 상기 화학식 1a의 구조에서, 페닐기 B, B'에 적절한 연결기를 도입하여 상기 화학식 1로 나타내는 구조가 반복적으로 나타나는 고분자를 합성할 수 있다.

<127> 이러한 고분자 형태의 화합물은 유기 발광 소자를 제조할 때 진공 증착이 아닌 스핀 코팅(spin-coating), 롤 코팅(roll-coating), 스크린 프린팅(screen-printing), 잉크젯 프린팅(ink-jet printing) 등의 공정을 이용하여 소자를 제작하는 것이 바람직하다. 이와 같이 화학식 1로 나타내는 구조가 반복적으로 나타나는 고분자의 대표적인 예는 다음과 같은 화학식 24 내지 26의 화합물들이다.

<128> 하기 화학식 24 내지 26의 화합물들의 식에 나타낸  $n$ 은 2 이상의 정수이다.

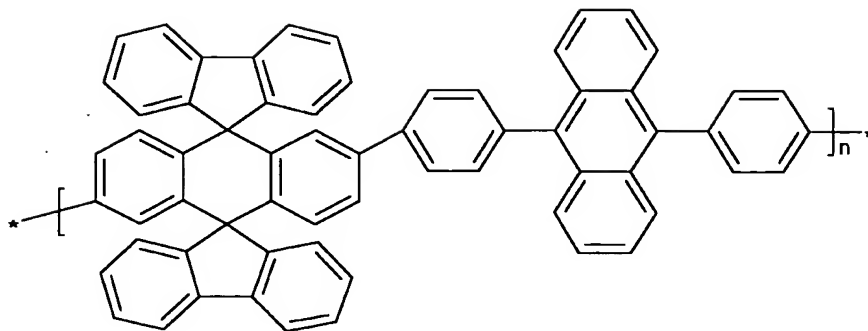
<129> [화학식 24]

&lt;130&gt;



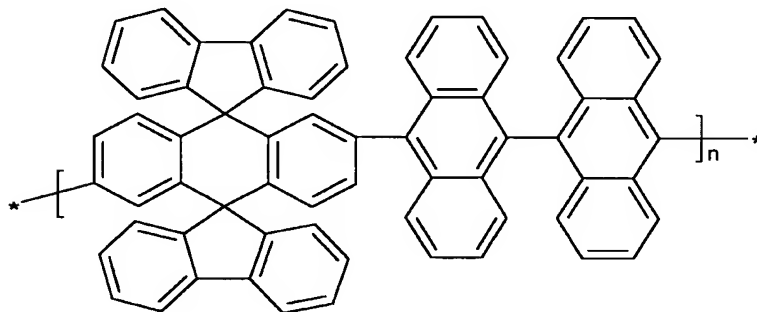
<131> [화학식 25]

&lt;132&gt;



&lt;133&gt; [화학식 26]

&lt;134&gt;



<135> 상기에서 제시한 화학식 1을 만족시키는 화합물의 예는 단지 본 발명의 이해를 돕는 목적으로 일부를 제시한 것일 뿐, 본 발명이 제공하는 화합물은 이들만으로 한정되지 않는다.

<136> 본 발명의 화합물은 고융점을 가지면서도 우수한 승화특성을 가지는 등 다양한 특성을 가지기 때문에, 상기 유기 발광 소자의 응용 이외에도 높은 양자 효율을 요구하는 소자, 전자나 정공의 이송을 필요로 하는 소자, 유기물로 이루어진 태양 전지(organic solar cell), 태양 전지(solar cell), 또는 복사기나 레이저 프린터에 사용되는 OPC(optical photo conductor) 드럼, 또는 유기물 트랜지스터(organic transistor) 등에 다양하게 사용될 수 있다.

<137> 상기 화학식 1을 만족하는 화합물의 합성 방법과 이를 이용한 유기 발광 소자의 제조는 이하의 실시예 및 비교예에 의하여 더욱 구체적으로 설명되며, 이들 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

<138> [실시예]

<139> 상기 화학식 1을 만족시키는 새로운 화합물들의 합성을 위한 다양한 여러 가지의 출발 물질 중 아래의 출발 물질들을 일례로 합성하였다.

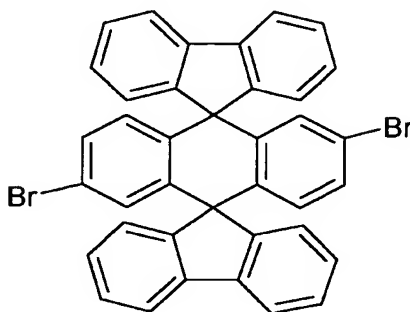
<140> 제조예 1

<141> (화학식 27로 표시되는 출발 물질의 합성)

<142> 상기 화학식 1을 만족하는 화합물의 합성을 위하여 하기 화학식 27로 나타내는 출발 물질을 다음과 같이 합성하였다.

<143> [화학식 27]

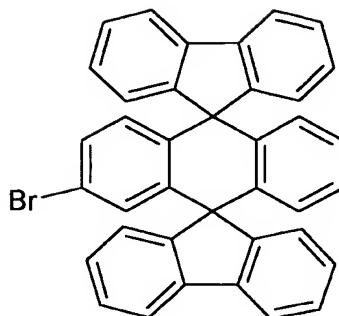
<144>



<145> 2-브로모바이페닐(2-Bromobiphenyl) 5.0 g(21.5 mmol)을 THF 50 ml에 녹이고 -78 °C로 냉각한 후, 터셔리-부틸리튬(t-BuLi) 32 ml(1.7 M in pentane)를 천천히 적가하였다.

- <146> 동일 온도에서 1 시간 동안 교반시킨 후 2,6-디브로모안트라퀴논 (2,6-dibromoanthraquinone) 3 g(8.2 mmol)을 가하여 30 분간 교반하고, 반응 온도를 서서히 실온으로 올린 후 4 시간 동안 교반하였다.
- <147> 디에틸에테르(Diethylether) 30 ml와 2 N 염산 용액 50 ml의 혼합 용액에 상기 반응물을 부어 30 분간 교반하여 생성된 고체를 여과하고 물과 디에틸에테르(diethylether)로 씻은 후 건조하였다.
- <148> 상기 건조된 고체 시료 중 5.1 g을 취하여 60 ml의 아세트산에 녹인 후, 촉매량(5 방울)의 염산(35 % 수용액)을 넣어 3 시간 동안 환류하였다. 생성된 고체 화합물을 여과하고 아세트산으로 씻은 후 건조시켜 하기 화학식 27의 구조를 가지는 4.6 g의 백색 고체 화합물을 얻었다(수율: 88 %).
- <149> 상기에서 제조된 화학식 27의 화합물의 NMR 분석결과는 다음과 같다.
- <150>  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  8.12 (4H, d), 7.52 (4H, t), 7.32 (4H, t), 7.06 (4H, d), 6.84 (2H, d), 6.28 (2H, s), 6.16 (2H, d)
- <151> 제조예 2
- <152> (화학식 28로 표시되는 출발 물질의 합성)
- <153> 상기 화학식 1을 만족하는 화합물의 합성을 위하여 하기 화학식 28로 나타내는 출발 물질을 다음과 같이 합성하였다.
- <154> [화학식 28]

&lt;155&gt;



<156> THF 35 ml에 2.68 g(11.5 mmol)의 2-브로모바이페닐(2-bromobiphenyl)을 녹이고, -78 °C로 냉각한 후 터셔리-부틸리튬(t-BuLi) 16.9 ml(1.7 M in pentane)를 적가하고 동일 온도에서 40 분간 교반하였다.

<157> 상기 용액에 1.44 g(5 mmol)의 2-브로모아트라퀴논(2-bromoanthraquinone)을 가하였다. 온도를 서서히 상온으로 올린 후 상기 혼합액을 3 시간 동안 교반하였다.

<158> 디에틸에테르(Diethylether) 15 ml와 2 N 염산 수용액 25 ml의 혼합 용액에 상기 반응물을 부어 30 분간 교반하여 생성된 고체를 여과하고 물과 디에틸에테르(diethylether)로 씻은 후 건조하였다.

<159> 상기에서 건조된 고체 시료 중 2.5 g을 취하여 50 ml의 아세트산에 녹인 후 촉매량(10 방울)의 진한 황산을 넣어 3 시간 동안 환류하였다. 생성된 고체 화합물을 여과하고 아세트산으로 씻어준 후 건조 시켜 상기 화학식 28의 구조를 가지는 2.2 g의 백색 고체 화합물을 얻었다(수율: 79 %).

<160> 상기에서 제조된 화학식 28의 화합물의 NMR 분석결과는 다음과 같다.

<161>  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) d 7.9 (4H, m), 7.5-7.4 (4H, m), 7.3 (4H, t), 7.2 (4H, m), 6.9 (1H, d), 6.8 (2H, m), 6.5 (1H, s), 6.3 (2H, m), 6.2 (1H, d)

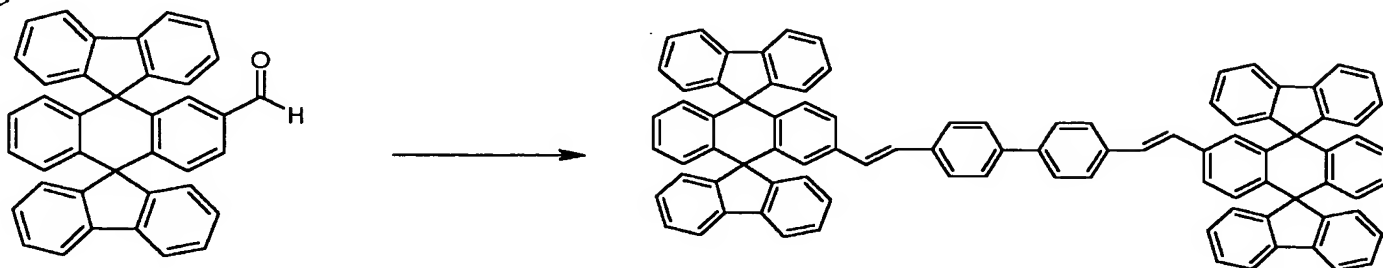
<162> 실시예 1

<163>       상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 합성하기 위하여 하기 화학식 29로 나타내는 화합물을 출발물질로 하여 상기 화학식 16으로 나타내는 화합물을 합성하였다.

<164>       [화학식 29]

[화학식 16]

<165>



<166>       상기 화학식 29로 표시되는 출발 물질 1.34 g(2.6 mmol)과 4,4'-디-(디에틸포스포일메틸)-1,1'-비페닐(4,4'-di-(diethylphosphorylmethyl)-1,1'-biphenyl) 0.5 g(1.3 mmol)을 80 ml의 DMF에 녹인 후, 실온에서 리튬에톡사이드(lithium ethoxide) 2.8 ml(1 M in ethanol)를 적가하였다. 실온에서 12 시간 교반한 후 생성된 고체 화합물을 여과한 후 물과 에탄올로 씻은 다음 진공 건조하였다.

<167>       이와 같이 얻어진 화학식 16으로 표시되는 결과물은 트레인 승화(train sublimation) 방법을 이용하여 정제하였다.

<168>       얻어진 화학식 16으로 표시되는 결과물의 원소 분석 및 질량 분석 결과는 다음과 같다.

<169>       - 원소 분석:

<170>       이론 값 C (94.9 %), H (5.02 %) / 실험 값 C (94.4 %), H (5.12 %)

<171>       - 질량 분석:

<172> 이론 값: 1162 / 실험 값: 1163 [M+H]<sup>+</sup>

<173> 실시예 2

<174> 상기 화학식 1의 화합물을 합성하기 위하여 상기 제조예 1의 화학식 27로 나타내는 화합물을 출발물질로 하여 상기 화학식 8로 나타내는 화합물을 합성하였다.

<175> 2,2-디페닐비닐보로닉 산(2,2-Diphenylvinylboronic acid) 1.34 g(6 mmol), 상기 제조예 1의 화학식 27의 구조를 가지는 출발물질 0.36 g(0.75 mmol), Pd (PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 0.086 g(0.075 mmol), 2 N 농도의 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 수용액 10 ml, 및 톨루엔 20 ml의 혼합 용액을 24 시간 동안 환류하였다.

<176> 이 반응물 용액을 실온에서 분류 깔대기로 옮겨 유기층을 물로 씻어주었다. 유기층을 분리하여 진공 감압하에서 용매를 제거하였다. 오일 형태의 결과물에 2 ml의 클로로포름을 가한 후 에탄올을 교반 하에 가하여 4.2 g의 상기 화학식 8의 구조를 가지는 고체 결과물을 얻었다(수율: 75 %).

<177> 얻어진 화학식 8로 표시되는 결과물의 원소 분석, 질량 분석 결과, 융점은 다음과 같다.

<178> - 원소 분석:

<179> 이론 값 C (94.70 %), H (5.30 %) / 실험 값 C (94.3 %), H (5.4 %)

<180> - 질량 분석:

<181> 이론 값: 836 / 실험 값: 837 [M+H]<sup>+</sup>

<182> - 융점: 387.7 °C

<183> 실시예 3

- <184>      상기 화학식 1의 화합물을 합성하기 위하여 상기 제조예 2의 화학식 28의 화합물을 출발물질로 하여 상기 화학식 15로 나타내는 화합물을 합성하였다.
- <185>      화학식 28의 구조를 가지는 출발물질 5.6 g(10.0 mmol)을 질소 분위기 하에서 60 ml의 THF에 녹인 후, 78 °C에서 터셔리-부틸리튬(t-BuLi; t-butyl lithium 17.6 ml(1.7 M in pentane)를 적가하였다. 위의 반응 용액을 한 시간 동안 교반 후 4.5 ml의 트리메틸보레이트(trimethylborate)를 가하였다. 용액의 온도를 서서히 상온으로 올리면서 3 시간 동안 교반한 후 1 N 농도의 염산 수용액을 150 ml 가하였다. 위의 용액을 1.5 시간 교반한 후 고체 침전물을 여과하고 물로 씻은 후 진공 건조하였다.
- <186>      생성된 고체 물질 중 0.2 g을 취하여 DMF에 녹인 후 0.06 g의 9,10-디브로모안트라센(9,10-dibromoanthracene), 0.16 g의  $K_3PO_4$ , 12 mg의  $Pd(PPh_3)_4$ 를 차례로 가하였다. 위의 용액 온도를 60 °C로 올린 후 약 18 시간 동안 교반한 후 용액의 온도를 실온으로 낮추었다. 냉각된 용액에 에탄올 20 ml를 가하여 30 분간 교반 후 침전되어있는 고체를 여과하였다. 걸러진 고체를 50 ml의 NMP에 녹인 후 실리카겔에 통과시키고 용매를 농축시킨 후 에탄올을 가하여 백색의 상기 화학식 15의 구조를 갖는 화합물 0.16 g을 얻었고(수율: 41 %), 트레인 승화(train sublimation) 방법을 이용하여 더욱 정제하였다.
- <187>      얻어진 화학식 15로 표시되는 결과물의 원소 분석, 및 질량 분석 결과는 다음과 같다.
- <188>      - 원소 분석:
- <189>      이론 값   C (95.2 %), H (4.79 %) / 실험 값   C (94.9 %), H (4.70 %)



<190> - 질량 분석:

<191> 이론 값: 1134 / 실험 값: 1135 [M+H]<sup>+</sup>

<192> 실시예 4

<193> 상기 화학식 1의 화합물을 합성하기 위하여 상기 제조예 2의 화학식 28의 화합물을 출발물질로 하여 상기 화학식 10으로 나타내는 화합물을 합성하였다.

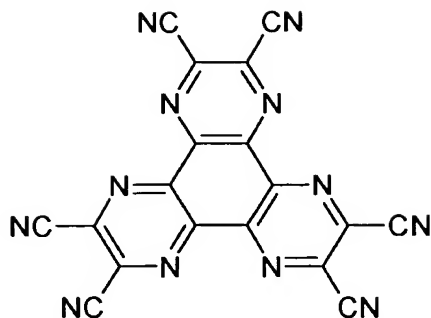
<194> 상기 화학식 28의 구조를 가지는 출발물질 5.6 g을 질소 분위기 하에서 60 ml의 THF에 녹인 후 78 °C에서 터셔리-부틸리튬(t-BuLi; t-butyl lithium 17.6 ml(1.7 M in pentane))를 적가하였다.

<195> 상기 반응 용액을 한 시간 동안 교반한 후 4.5 ml의 트리메틸보레이트(trimethylborate)를 가하였다. 용액의 온도를 서서히 상온으로 올리면서 3 시간 동안 교반한 후 1 N 농도의 염산 수용액을 150 ml 가하였다. 상기 용액을 1.5 시간 교반한 후 고체 침전물을 여과하고 물로 씻은 후 진공 건조하였다.

<196> 생성된 고체 물질 중 0.52 g을 취하여 질소 분위기 하에서 10 ml의 DMF에 녹인 후 0.3 g의 9-브로모-10-페닐안트라센(9-bromo-10-phenylanthracene), 0.42 g의 K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 35 mg의 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>를 차례로 가하였다. 용액의 온도를 60 °C로 올린 후 12 시간 동안 교반을 하고 실온으로 냉각시켰다. 냉각된 용액에 에탄올 20 ml를 가하고 30 분간 교반하였다. 생성된 고체를 여과하고 다시 150 ml의 클로로포름에 용해시킨 후 실리카겔에 통과시켜 색깔을 제거한 후 진공 건조하여 0.26 g의 상기 화학식 10의 구조를 갖는 화합물을 얻었고(수율: 35 %), 트레인 승화(train sublimation) 방법을 사용하여 더욱 정제하였다.

- <197> 얻어진 화학식 10으로 표시되는 결과물의 원소 분석, 및 질량 분석 결과는 다음과 같다.
- <198> - 원소 분석:
- <199> 이론 값 C (95.0 %), H (4.95 %) / 실험 값 C (94.9 %), H (4.83 %)
- <200> - 질량 분석:
- <201> 이론 값: 732 / 실험 값: 733 [M+H]<sup>+</sup>
- <202> 이하의 비교예 1, 및 실시예 5 내지 7에서는 상기 화학식 1을 만족시키는 화합물들의 소자적용으로의 적합성, 구체적으로는 유기 발광소자 적용으로의 적합성을 증명하기 위하여 하기 실험을 실시하였다.
- <203> 비교예 1
- <204> ITO(indium tin oxide)가 1500 Å의 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 세정제를 함유한 수용액에서 초음파 세척법으로 세척하여 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 이송시켰다. 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5 분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 이송시켰다.
- <205> 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 정공 주입의 역할을 하면서 소자의 수명과 구동 전압을 낮추어 줄 수 있는 하기 화학식 30으로 표시되는 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌(hexanitriple hexaazatriphenylene, 이하 HNHATP라 함)을 500 Å의 두께로 열 진공 증착하여 정공 주입층을 형성하였다.
- <206> [화학식 30]

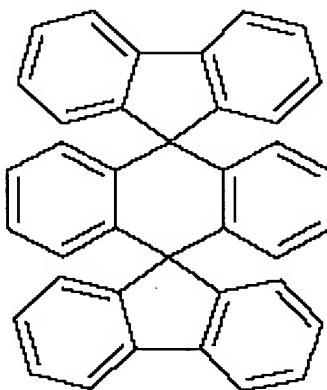
&lt;207&gt;



<208> 그 위에 정공을 이송하는 물질인 NPB(600 Å)을 진공 증착하고, 발광의 역할을 하는 하기 화학식 31의 구조를 가진 화합물(화학식 1에서 R<sup>1</sup>~R<sup>24</sup>가 모두 수소로 치환된 물질)을 150 Å의 두께로 진공 증착하였다. 전자의 이송과 주입의 역할을 하는 Alq3(400 Å)를 상기 발광층 위에 증착하여 유기물 층의 박막 형성을 완료하였다.

<209> [화학식 31]

&lt;210&gt;



<211> 상기 전자 주입층 위에 순차적으로 5 Å의 두께로 리튬 플루오라이드(LiF)와 2500 Å 두께의 알루미늄을 증착하여 전극(음극)을 형성하였다. 상기의 과정에서 유기물의 증착 속도는 1 Å/sec를 유지하였고, 리튬 플루오라이드는 0.2 Å/sec 알루미늄은 3~7 Å/sec의 증착 속도를 유지하였다.

- <212>       상기 제작된 유기 발광 소자에 10.1 V의 순방향 전계를 가한 결과, 10 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도에서 1931 CIE color coordinate 기준으로 x=0.218, y=0.301에 해당하는 57 nit 밝기의 청색 스펙트럼이 관찰되었다.
- <213> 실시예 5
- <214>       ITO(indium tin oxide)가 1500 Å의 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 세정제를 함유한 수용액에서 초음파 세척법으로 세척하여 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 이송시켰다. 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5 분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 이송시켰다.
- <215>       이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 CuPc(copper phthalocyanine)를 150 Å의 두께로 열 진공 증착하여 정공 주입층을 형성하였다. 그 위에 정공을 이송하는 물질인 NPB(600 Å)을 진공 증착하고 발광의 역할을 하는 상기 화학식 16의 구조를 가진 화합물을 400 Å의 두께로 진공 증착하였다. 전자의 이송과 주입의 역할을 하는 Alq3(200 Å)를 상기 발광층 위에 증착하여 유기물 층의 박막 형성을 완료하였다.
- <216>       상기 전자 주입층 위에 순차적으로 5 Å의 두께로 리튬 플ورا이드(LiF)와 2500 Å 두께의 알루미늄을 증착하여 전극(음극)을 형성하였다. 상기의 과정에서 유기물의 증착 속도는 1 Å/sec를 유지하였고, 리튬 플ورا이드는 0.2 Å/sec 알루미늄은 3~7 Å/sec의 증착 속도를 유지하였다.
- <217>       상기 제작된 유기 발광 소자에 9.1 V의 순방향 전계를 가한 결과, 10 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도에서 1931 CIE color coordinate 기준으로 x=0.159, y=0.089에 해당하는 126 nit 밝기의 청색 스펙트럼이 관찰되었다.

<218> 실시예 6

<219> ITO(indium tin oxide)가 1500 Å의 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 세정제를 함유한 수용액에서 초음파 세척법으로 세척하여 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 이송시켰다. 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5 분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 이송시켰다.

<220> 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 상기 화학식 30의 HNHATP를 500 Å의 두께로 열 진공 증착하여 정공 주입층을 형성하였다. 그 위에 정공을 이송하는 물질인 NPB(400 Å)을 진공 증착하고, 발광의 역할을 하는 상기 실시예 3의 화학식 15의 구조를 가진 화합물을 300 Å의 두께로 진공 증착하였다. 전자의 이송과 주입의 역할을 하는 Alq3 (300 Ånm)를 상기 발광층 위에 증착하여 유기물 층의 박막 형성을 완료하였다.

<221> 상기 전자 주입층 위에 순차적으로 5 Å의 두께로 리튬 플로라이드(LiF)와 2500 Å 두께의 알루미늄을 증착하여 전극(음극)을 형성하였다. 상기의 과정에서 유기물의 증착 속도는 1 Å/sec를 유지하였고, 리튬 플로라이드는 0.2 Å/sec, 알루미늄은 3~7 Å/sec의 증착 속도를 유지하였다.

<222> 상기 제작된 유기 발광 소자에 6.6 V의 순방향 전계를 가한 결과, 10 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도에서 1931 CIE color coordinate 기준으로 x=0.184, y=0.242에 해당하는 254 nit 밝기의 청색 스펙트럼이 관찰되었다.

<223> 실시예 7

<224> ITO(indium tin oxide)가 1500 Å의 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 세정제를 함유한 수용액에서 초음파 세척법으로 세척하여 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 이송시켰

다. 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5 분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 이송시켰다.

<225> 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 상기 화학식 30의 HNHATP를 500 Å의 두께로 열 진공 증착하여 정공 주입층을 형성하였다. 그 위에 정공을 이송하는 물질인 NPB(400 Å)을 진공 증착하고, 발광의 역할을 하는 상기 실시예 4의 화학식 10의 구조를 가진 화합물을 200 Å의 두께로 진공 증착하였다. 전자의 이송과 주입의 역할을 하는 Alq3(300 Å)를 상기 발광층 위에 증착하여 유기물 층의 박막 형성을 완료하였다.

<226> 상기 전자 주입층 위에 순차적으로 5 Å의 두께로 리튬 플로라이드(LiF)와 2500 Å 두께의 알루미늄을 증착하여 전극(음극)을 형성하였다. 상기의 과정에서 유기물의 증착 속도는 1 Å/sec를 유지하였고, 리튬 플로라이드는 0.2 Å/sec, 알루미늄은 3~7 Å/sec의 증착 속도를 유지하였다.

<227> 상기 제작된 유기 발광 소자에 6.7 V의 순방향 전계를 가한 결과, 10 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도에서 1931 CIE color coordinate 기준으로 x=0.172, y=0.156에 해당하는 168 nit 밝기의 청색 스펙트럼이 관찰되었다.

#### <228> 실시예 8

<229> 상기 화학식 1을 만족시키는 화합물의 적절한 치환기의 선택으로 정공 이송의 성질을 가진 층을 형성할 수 있다는 것을 입증하기 위하여 다음의 실험을 하였다.

<230> ITO(indium tin oxide)가 1500 Å의 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 세정제를 함유한 수용액에서 초음파 세척법으로 세척하여 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 이송시켰

다. 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5 분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 이송시켰다.

<231> 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 상기 화학식 30의 HNHATP를 500 Å의 두께로 열진공 증착하여 정공 주입층을 형성하였다. 그 위에 정공을 이송하는 물질로 화학식 4의 구조를 가진 화합물을 400 Å의 두께로 진공 증착하고, 발광, 전자 이송, 및 전자 주입의 역할을 하는 Alq3를 600 Å의 두께로 진공 증착하였다. 상기 전자 주입층 위에 순차적으로 5 Å의 두께로 리튬 플ورا이드(LiF)와 2500 Å 두께의 알루미늄을 증착하여 전극(음극)을 형성하였다. 상기의 과정에서 유기물의 증착 속도는 1 Å/sec를 유지하였고, 리튬 플ورا이드는 0.2 Å/sec, 알루미늄은 3~7 Å/sec의 증착 속도를 유지하였다.

<232> 상기 제작된 유기 발광 소자에 7.8 V의 순방향 전계를 가한 결과, 10 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도에서 1931 CIE color coordinate 기준으로 x=0.326, y=0.550에 해당하는 464 nit 밝기의 녹색 스펙트럼이 관찰되었다.

#### 【발명의 효과】

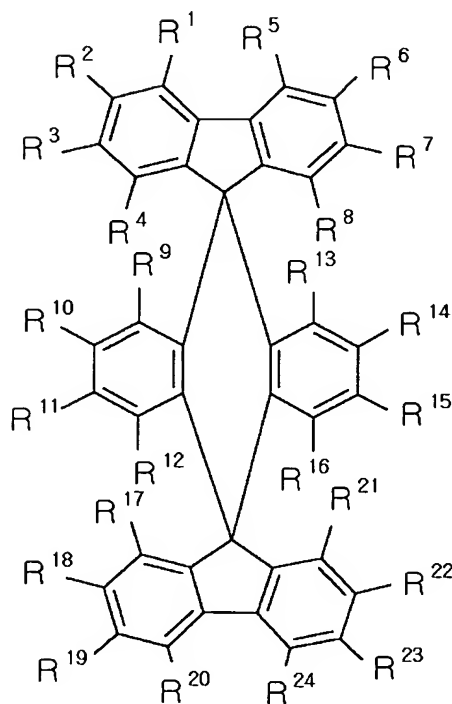
<233> 본 발명의 신규 유기 화합물은 이중 스피로(double spiro) 구조가 화학식 1에서 파생되는 유도체들에게 고용점을 나타내게 하며, 적절한 치환체를 도입하여 정공 이송 물질, 발광 물질, 전자 이송 물질 또는 발광층에 사용되는 형광성 도판트(dopant) 성질을 부여할 수 있으며, 이러한 물질들로 소자를 제작하였을 때 소자의 구동 수명 및 열적 안정성을 향상시킬 수 있다.

## 【특허청구범위】

## 【청구항 1】

하기 화학식 1로 표시되는 이중 스피로 형 화합물:

[ 화학식 1 ]



상기 화학식 1의 식에서,

$R^1$ ~ $R^{24}$  는 각각 독립적으로 또는 수소 원자나 할로젠이 아니면 모두 같을 수 있으며,

$R^1$ ~ $R^{24}$  중 적어도 어느 하나는

하기에 정의되는 X 치환기로 하나 이상 치환되거나 치환되지 않은



탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소; 알콕시기; 아릴아민기(arylamine); 방향족 탄화수소; 니트릴기(nitrile, -CN); 아세틸렌기(acetylene);

티아졸(thiazole), 옥사졸(oxazole), 이미다졸(imidazole), 및 티오펜(thiophene)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 이형고리 화합물; 또는

상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 잔기(moiety)인 치환기이고,

나머지는 수소; 또는 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 및 요오드(I)로 이루어진 군으로부터 선택되는 할로젠기이며,

또한  $R^{10}$ 과  $R^{11}$ , 및  $R^{14}$ 와  $R^{15}$ 는 각각 독립적으로 또는 동시에 서로 결합하여 방향족 고리 또는 이형 고리를 형성할 수 있으며,

상기 X 치환기는

수소 ; 불소, 염소, 브롬, 또는 요오드의 할로젠기;

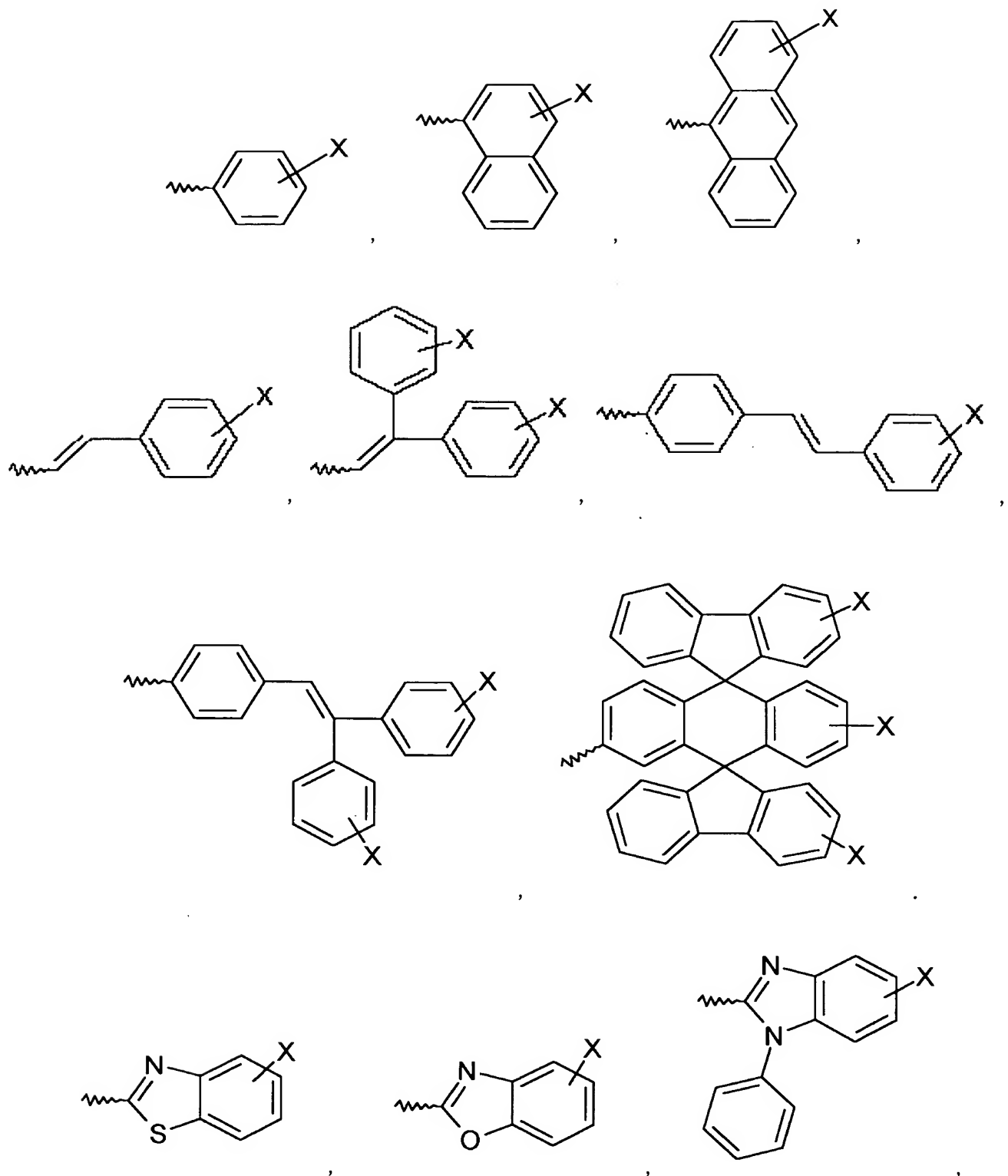
정의되는 X 치환기로 하나 이상 치환되거나 치환되지 않은

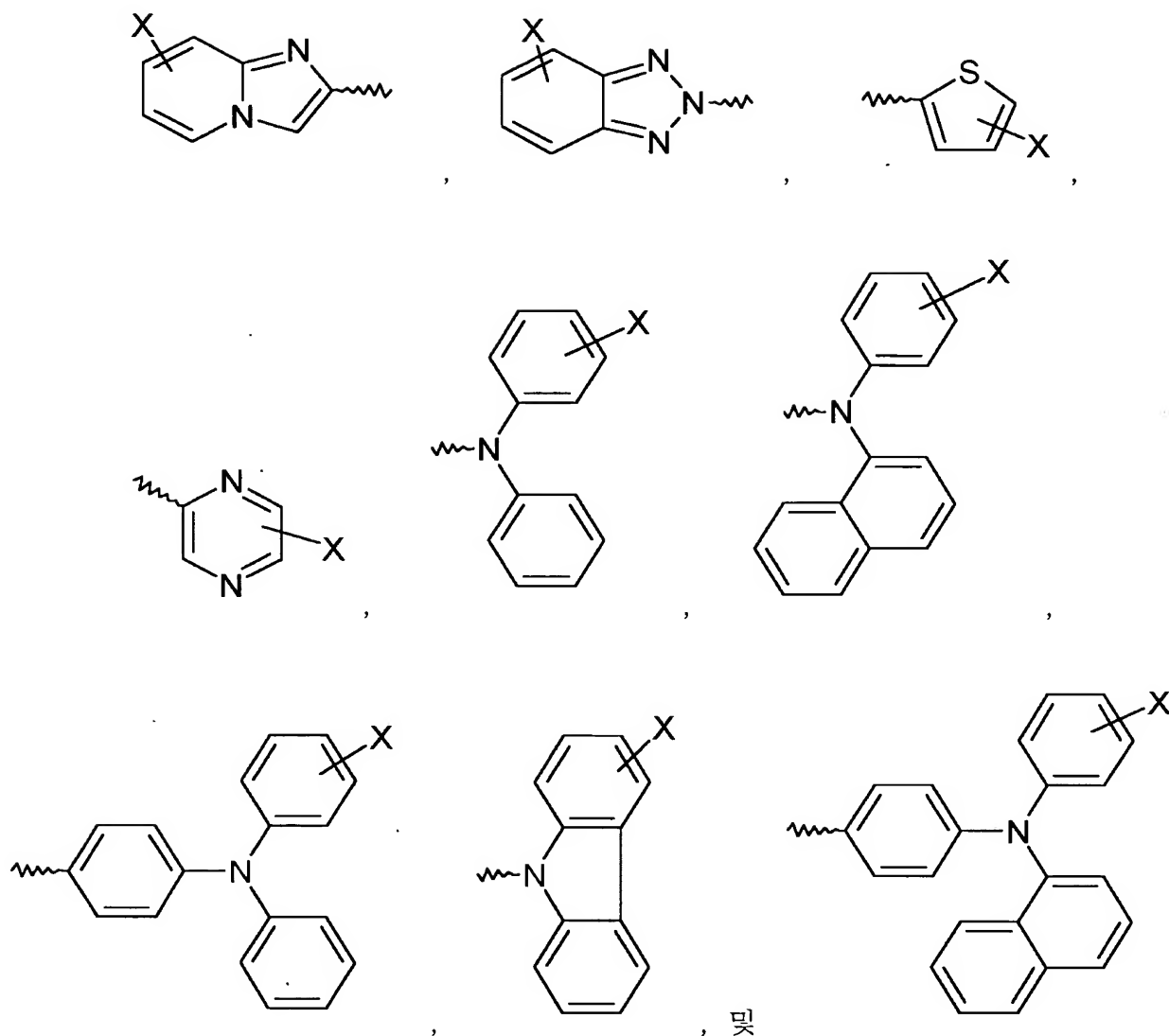
탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소; 알콕시기; 아릴아민기; 방향족 탄화수소; 니트릴기(-CN); 아세틸렌기; 티아졸, 옥사졸, 이미다졸, 또는 티오펜의 이형고리 화합물; 또는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 잔기(moiety)이다.

## 【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 식의  $R^1$ - $R^{24}$  중 적어도 어느 하나가 하기 치환기의 군으로부터 선택되는 치환기로 치환된 화합물인 이중 스피로 형 화합물:





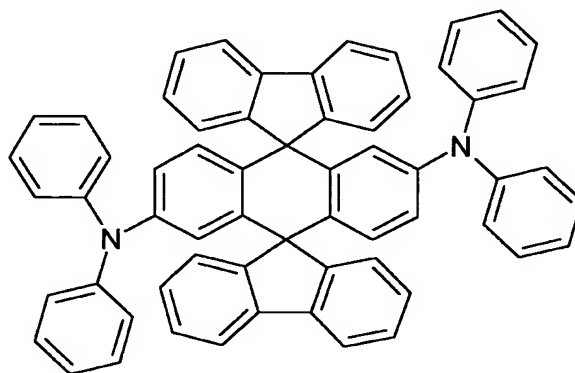
상기 치환기의 식에서, 각각의 X는 수소 원자; 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화 수소; 불소, 염소, 브롬, 또는 요오드의 할로젠기; 알콕시기; 아릴아민기(arylamine); 방향족 탄화수소; 티아졸(thiazole), 옥사졸(oxazole), 또는 이미다졸(imidazole)의 이형고리 화합물; 니트릴기(nitrile, -CN); 아세틸렌기 (acetylene); 및 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 잔기를 포함하는 군으로부터 선택되는 치환체이며, 또한 이들은 원치환체의 이형고리와 접합(fused)되어 접합고리(fused ring)를 형성할 수 있다.

## 【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 2로 표시되는 이중 스피로 형 화합물:

[화학식 2]

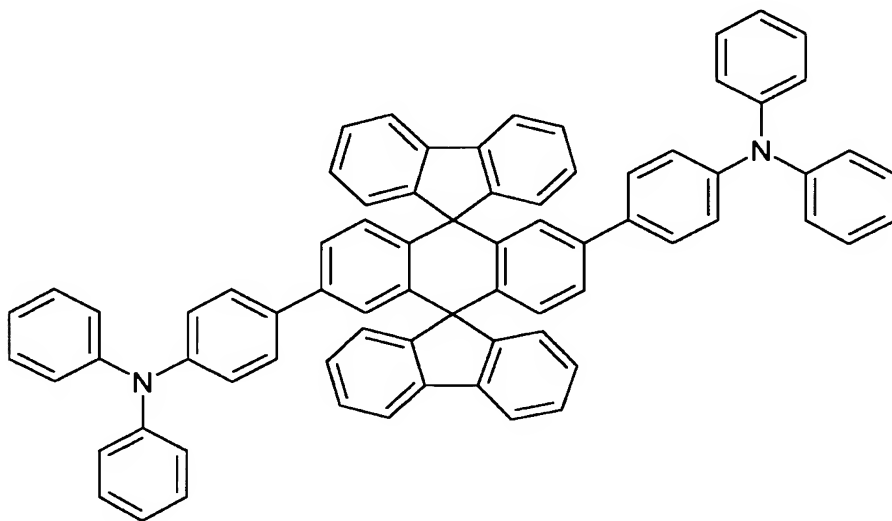


## 【청구항 4】

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 3으로 표시되는 이중 스피로형 화합물:

[화학식 3]

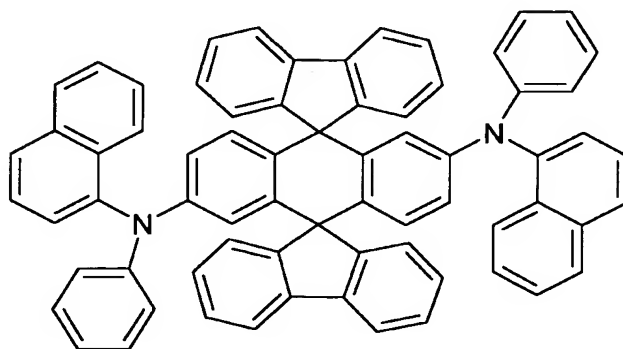


## 【청구항 5】

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 4로 표시되는 이중 스피로 형 화합물:

[화학식 4]

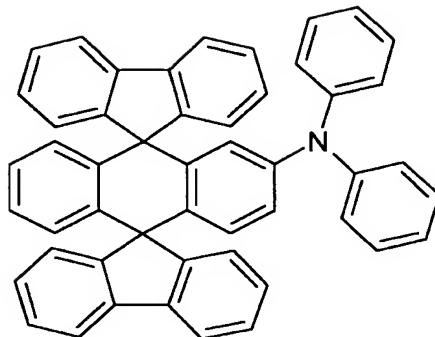


## 【청구항 6】

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 5로 표시되는 이중 스피로 형 화합물:

[화학식 5]

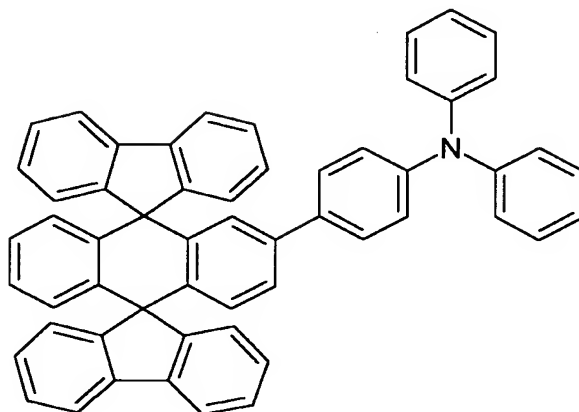


【청구항 7】

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 6으로 표시되는 이중 스피로 형 화합물:

[화학식 6]

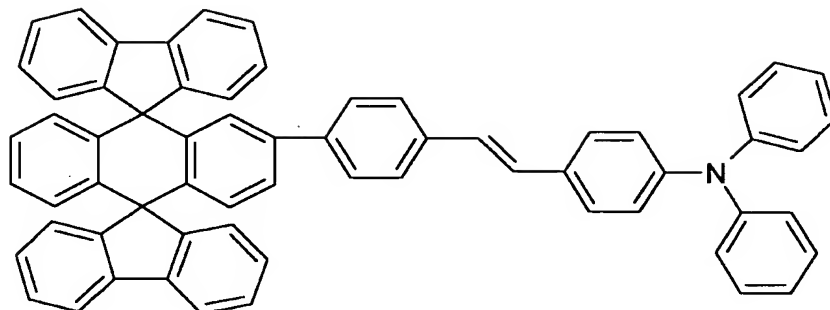


【청구항 8】

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 7로 표시되는 이중 스피로 형 화합물:

[화학식 7]

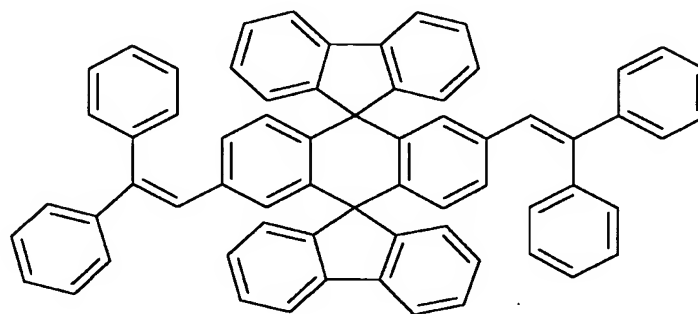


【청구항 9】

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 8로 표시되는 이중 스피로 형 화합물:

[화학식 8]

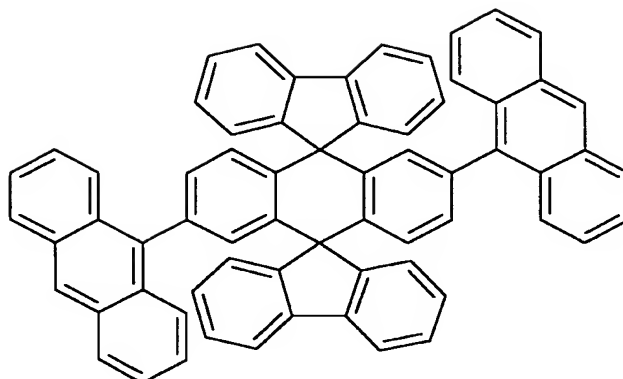


【청구항 10】

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 9로 표시되는 이중 스피로 형 화합물:

[화학식 9]

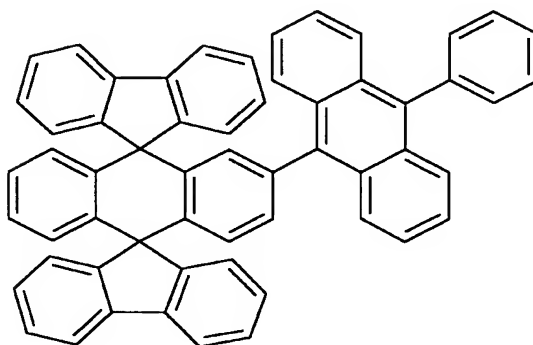


## 【청구항 11】

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 10으로 표시되는 이중 스피로 형 화합물:

[화학식 10]



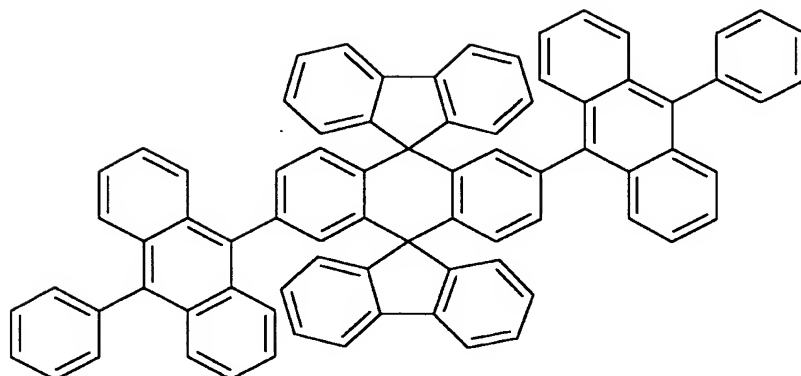
## 【청구항 12】

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 11로 표시되는 이중 스피로 형 화합물:

[화학식 11]



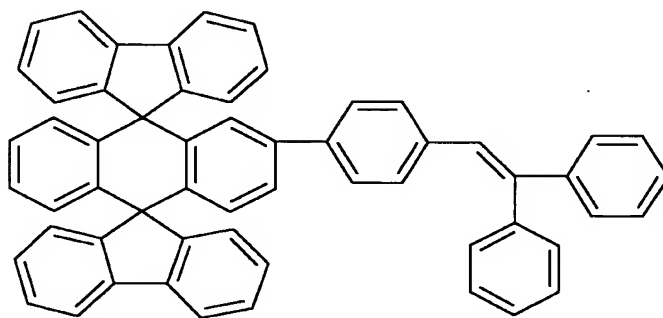


## 【청구항 13】

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 12로 표시되는 이중 스피로 형 화합물:

[화학식 12]

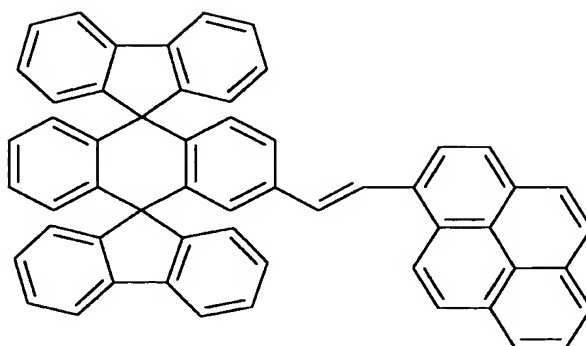


## 【청구항 14】

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 13으로 표시되는 이중 스피로 형 화합물:

[화학식 13]

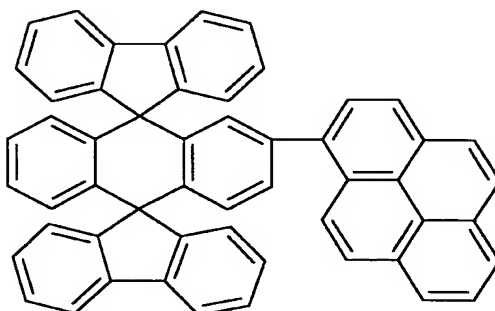


## 【청구항 15】

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 14로 표시되는 이중 스피로 형 화합물:

[화학식 14]

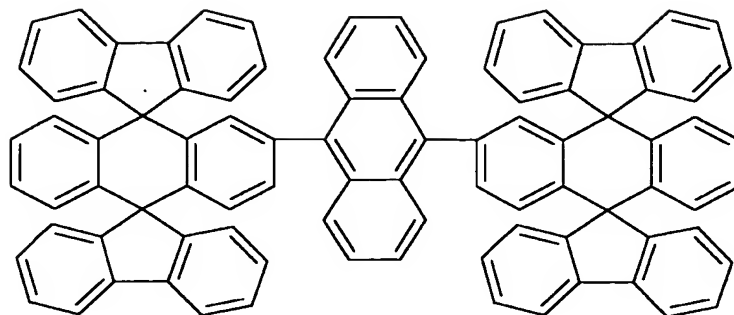


## 【청구항 16】

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 15로 표시되는 이중 스피로 형 화합물:

[화학식 15]

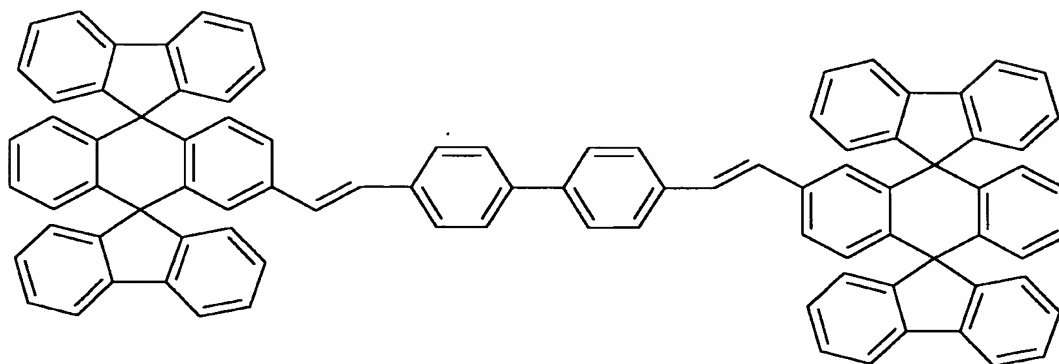


## 【청구항 17】

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 16으로 표시되는 이중 스피로 형 화합물:

[화학식 16]

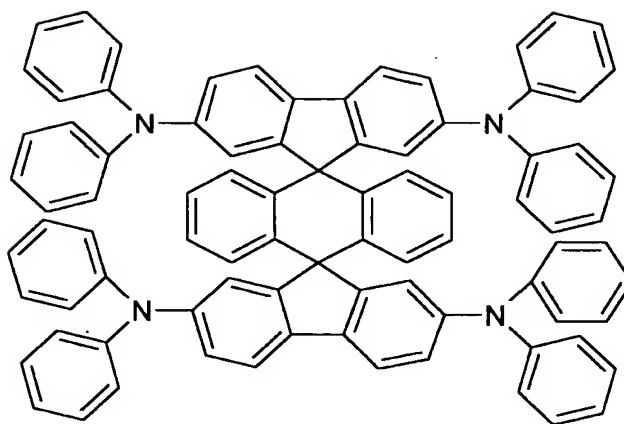


## 【청구항 18】

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 17로 표시되는 이중 스피로 형 화합물:

[화학식 17]

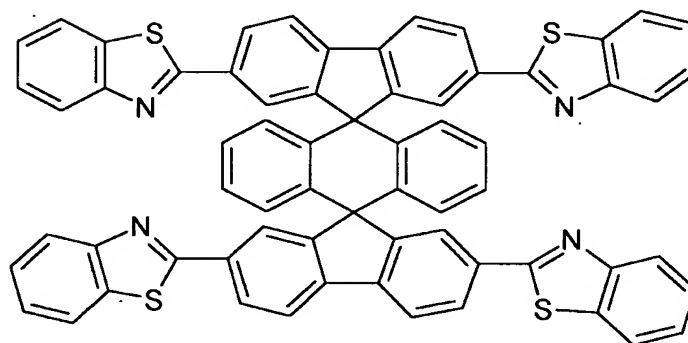


## 【청구항 19】

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 18로 표시되는 이중 스피로 형 화합물:

[화학식 18]

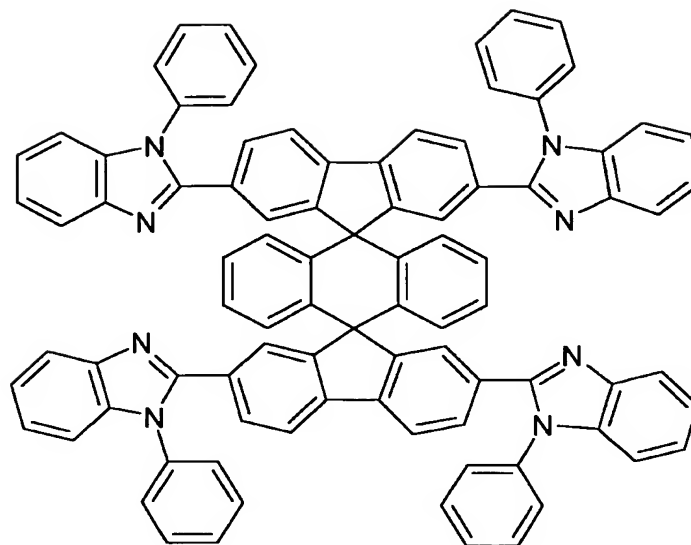


## 【청구항 20】

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 19로 표시되는 이중 스피로 형 화합물:

[화학식 19]

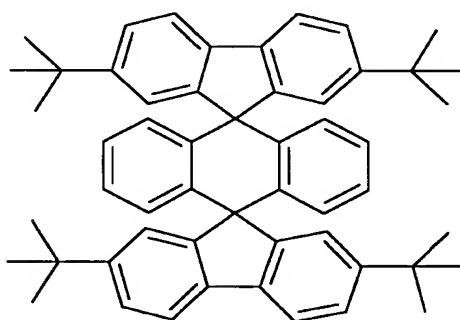


## 【청구항 21】

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 20으로 표시되는 이중 스피로 형 화합물:

[화학식 20]

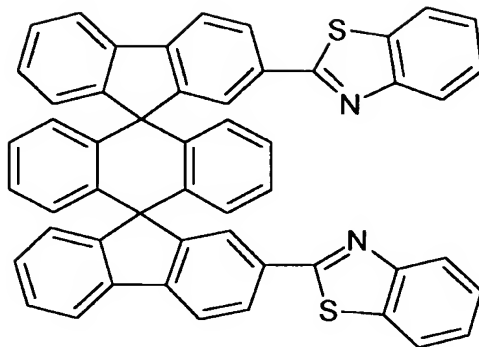


## 【청구항 22】

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 21로 표시되는 이중 스피로 형 화합물:

[화학식 21]

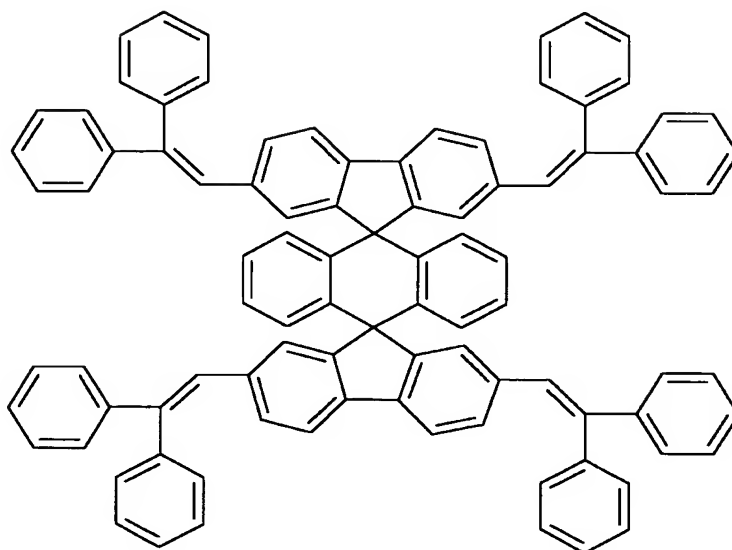


【청구항 23】

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 22로 표시되는 이중 스피로 형 화합물:

[화학식 22]

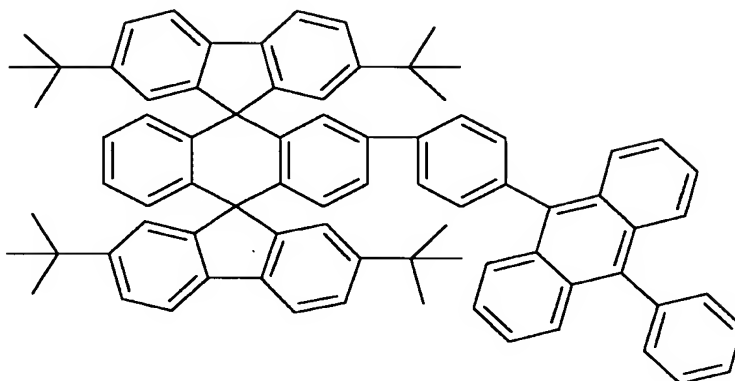


【청구항 24】

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 23으로 표시되는 이중 스피로 형 화합물:

[화학식 23]

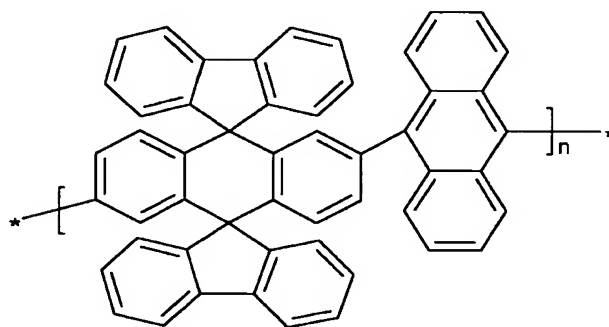


【청구항 25】

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 24로 표시되는 이중 스피로 형 화합물:

[화학식 24]



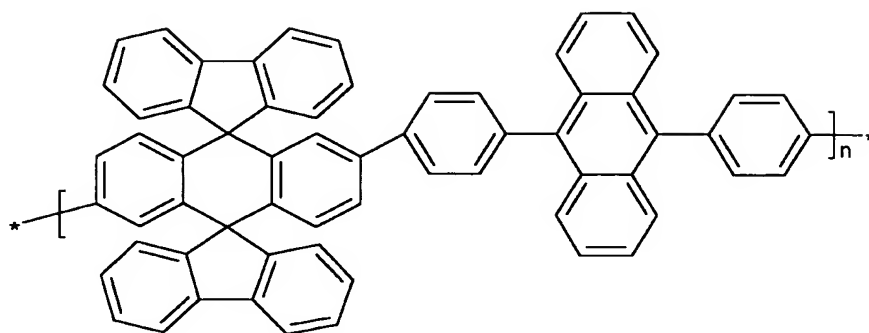
상기 화학식 24의 식에서, n은 2 이상의 정수이다.

【청구항 26】

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 25로 표시되는 이중 스피로 형 화합물:

[화학식 25]



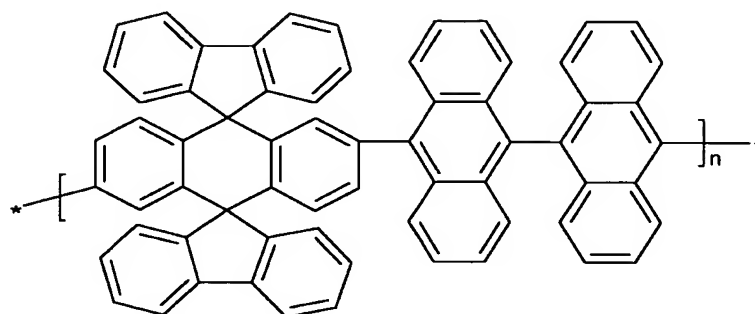
상기 화학식 25의 식에서, n은 2 이상의 정수이다.

【청구항 27】

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 26으로 표시되는 이중 스피로 형 화합물:

[화학식 26]

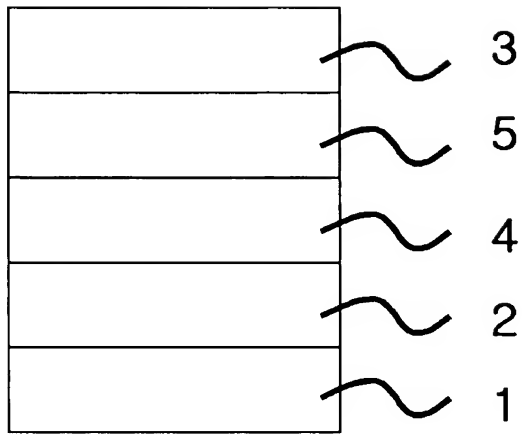


상기 화학식 26의 식에서, n은 2 이상의 정수이다.



【도면】

【도 1】



【도 2】

